

GEOMETRIE DE LA LIAISON CARBONE-HALOGENE

ET CONTACTS INTERHALOGENES COURTS

ANALYSE DE L'EMPILEMENT MOLECULAIRE DES STRUCTURES CRISTALLINES

DU CHLOROTRIPHENYLMETHANE ET DU BROMOTRIPHENYLMETHANE

THESE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

par

Albert DUNAND

de

Avully (Genève)

Thèse N° 1778

Genève

Imprimerie de la Section de Physique

1977

UNIVERSITE DE GENEVE

Faculté des sciences

Département de chimie organique,
Laboratoire interdisciplinaire de
cristallographie aux rayons-X

M. Raymond GERDIL,
professeur assistant

GEOMETRIE DE LA LIAISON CARBONE-HALOGENE

ET CONTACTS INTERHALOGENES COURTS

ANALYSE DE L'EMPILEMENT MOLECULAIRE DES STRUCTURES CRISTALLINES

DU CHLOROTRIPHENYLMETHANE ET DU BROMOTRIPHENYLMETHANE

THESE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

par

Albert DUNAND

de

Avully (Genève)

Thèse N° 1778

Genève

Imprimerie de la Section de Physique

1977

La faculté des sciences, sur le préavis de Messieurs R. GERDIL, professeur assistant et directeur de thèse, E. PARTHE, professeur ordinaire (Cristallographie structurale) et D. SCHWARZENBACH, professeur (Université de Lausanne) autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

GENEVE, le 1er novembre 1976

Le doyen : Jean MULLER

Thèse No. 1778



Je suis reconnaissant au professeur Raymond Gerdil de m'avoir accueilli dans son groupe de recherches en chimie structurale du Département de chimie organique de l'Université de Genève.

Je remercie les professeurs Dieter Schwarzenbach (Université de Lausanne) et Erwin Parthé (Université de Genève) de leur participation au jury de thèse.

Ce travail a bénéficié d'une étroite collaboration avec le Laboratoire interdisciplinaire de cristallographie aux rayons-X qui a aimablement mis à disposition son diffractomètre automatique et un ensemble de programmes indispensables à la détermination de structures, que le professeur Erwin Parthé et le docteur Howard David Flack, notamment, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

En outre, ce travail a nécessité un large recours aux services du Centre universitaire d'informatique que je remercie pour sa diligence.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE 1</u>	
<u>STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE</u>	
<u>DU CHLOROTRIPHENYLMETHANE ET DU BROMOTRIPHENYLMETHANE</u>	3
1.1. Partie expérimentale	3
Maille et groupe de symétrie	3
Enregistrement des intensités	5
Réduction des intensités	6
Détermination de la structure	7
Programmes	9
1.2. Résultats	10
1.2.1. Chlorotriphénylméthane	11
Géométrie moléculaire	19
Cycles aromatiques	19
Carbone central	21
Liaison C-Cl	21
Torsion des phényles et contacts intramoléculaires	22
Empilement moléculaire	24
Contacts intermoléculaires Cl...Cl courts	24
Contacts intermoléculaires C...H et H...H	26
Cavité autour des chlores	26
1.2.2. Bromotriphénylméthane	27
Géométrie moléculaire	35
Cycles aromatiques	35
Carbone central	35
Liaison C-Br	36
Torsion des phényles et contacts intramoléculaires	36

Empilement moléculaire	37
Contacts intermoléculaires Br...Br courts	37
Cavité autour des bromes	38

CHAPITRE 2

ANALYSE DE L'EMPILEMENT MOLECULAIRE

<u>DU CHLOROTRIPHENYLMETHANE ET DU BROMOTRIPHENYLMETHANE</u>	39
--	----

2.1. Introduction	39
2.2. Partie théorique	40
Nature des forces intermoléculaires	40
Théorie de l'interaction intermoléculaire	41
Application aux structures cristallines	42
Analyse de l'empilement moléculaire :	
programme PCK6	43
Accélération de la convergence	44
Calcul de l'énergie réticulaire	44
2.3. Description des calculs	47
Paramètres optimisés	48
Fonctions de potentiel	49
Accélération de la convergence et	
rayons limites de sommation	52
2.4. Chlorotriphénylméthane	54
Résultats et discussion préliminaire	54
Discussion générale	61
Distances interatomiques courtes et	
paramétrisation	61
Accélération de la convergence	61
Contact Cl...Cl	64
Energie du contact Cl...Cl	67
Interaction Cl...Cl et liaison partielle	68
2.5. Bromotriphénylméthane	71
Résultats et discussion préliminaire	71
Conclusion	75

CHAPITRE 3

<u>GEOMETRIE DES LIAISONS CARBONE-CHLORE ET CARBONE-BROME</u>	76
3.1. Introduction	76
Grandeurs dites normales et corrélations	76
Géométrie moléculaire et hybridation	77
Facteurs modifiant la géométrie idéale	77
Analyse conformationnelle théorique	78
3.2. Géométrie des liaisons C-Cl et C-Br	79
Corrélation entre la longueur de la liaison	
C-X et les angles valentiels C-C-X	79
Nomenclature	80
Définition des paramètres utiles à	
l'analyse des données	80
Recherche des données	82
Régressions linéaires r en fonction de θ	82
3.3. Partie théorique	96
Point de vue traditionnel	96
Résultats de la mécanique quantique	
semi-empirique (MINDO/3)	98
Partition de l'énergie	103
Structure électronique de la liaison C-Cl	104
1-chlorobenzène	114
Confirmation expérimentale des résultats	
de MINDO/3	115
Hybridation et populations d'orbitales	116
Chemin de réaction S_{N1}	118
<u>CONCLUSION</u>	121
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	128

INTRODUCTION

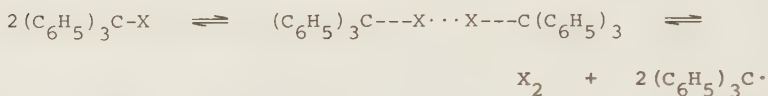
Un bref historique atteste l'intérêt constant qui a été accordé aux structures cristallines et moléculaires du chlorotriphénylméthane et du bromotriphénylméthane au cours du dernier demi-siècle :

- en 1927, Mark et Noethling (1) ont examiné partiellement la maille du bromotriphénylméthane.
- en 1944, Wang et Lu (2) ont entrepris une première approche vers la structure des deux dérivés. Ils sont arrivés à la conclusion que les molécules, de symétrie trigonale, occupent des positions particulières dans la maille hexagonale qui correspondent approximativement à une structure rhomboédrique. Par des considérations d'empilement moléculaire, ils ont déduit que les groupements triphénylméthyles ne doivent pas posséder une conformation plane.
- en 1953, Landais (3) a observé à l'aide d'une fonction de Patterson unidimensionnelle une distance anormalement courte entre bromes voisins, ainsi qu'une distance C-Br longue, d'environ 2 Å.
- entre 1953 et 1966, la résolution tridimensionnelle de la structure a été poursuivie par Stora (4). Le fait intéressant révélé par cette étude était l'existence de deux distances Br...Br distinctes, toutes deux bien inférieures à la distance de van der Waals habituelle. Cependant, des difficultés expérimentales n'avaient pas permis une détermination correcte de la structure; aucune conclusion n'avait pu être tirée sur la présence significative de liaisons C-Br longues, et courtes,

Ces observations impliquant d'intéressantes considérations théoriques, nous avons entrepris une détermination précise

des structures cristallines et moléculaires du chlorotriphénylméthane et du bromotriphénylméthane sur la base de nouvelles données radiocristallographiques.

Le but premier était de vérifier l'hypothèse suivante : la présence de deux liaisons C-X très longues adjacentes à un contact $X \cdots X$ très court démontre un état intermédiaire figé dans la réaction de deux halogénotriphénylméthanes formant deux radicaux triphénylméthyles et une molécule d'halogène.



Un transfert d'électrons des liaisons C-X vers la liaison $X \cdots X$ naissante produit le rapprochement des deux halogènes et l'allongement des liaisons C-X rendues plus faibles.

La faculté que présentent ces composés à former des radicaux triphénylméthyles libres (voir la chimie de Gomberg (5)) et la mise en évidence de liaisons $X \cdots X$ intermoléculaires dans les halogènes cristallins (Townes et Bailey (6)) étayaient ce modèle.

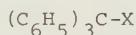
Nos conclusions éclairent un point de vue différent.

CHAPITRE 1

STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE

DU CHLOROTRIPHENYLMETHANE ET DU BROMOTRIPHENYLMETHANE

PARTIE EXPERIMENTALE



X = Cl X = Br

Après purification du produit manufacturé	(Fluka)	(Merck)
par recristallisation dans l'éther de pétrole		
sec, des cristaux prismatiques, incolores et		parfois
transparents, convenables pour une étude		jaunâtres
radiocristallographique, ont été obtenus par		
lente évaporation sous atmosphère anhydre		
d'une solution d'halogénotriphénylméthane	additionné	
dans l'éther de pétrole sec. En outre,	de chlorure	
les propriétés hygroscopiques des composés	d'acétylène	
nécessitent de monter les cristaux dans		
des capillaires de Lindemann scellés, sous		
atmosphère d'argon.		

Maille et groupe de symétrie

L'examen des diagrammes de Weissenberg (4a) fait apparaître une maille hexagonale et produit les valeurs approchées des paramètres réticulaires. L'absence d'extinctions systématiques et la symétrie des taches indiquent que la maille hexagonale appartient au groupe spatial $P\bar{3}$, plus probable que $P3$. Les constantes (1) (1) réticulaires ont été précisées par des mesures au diffractomètre. L'affinement par moindres

Tableau 1 : Données cristallines

Chlorotriphénylméthane		Bromotriphénylméthane		Halogéno-tris (benzène-1, 1', 1'')méthylidyne	
Formule brute	$C_{19}H_{15}Cl$	$C_{19}H_{15}Br$		Système cristallin : trigonal	
Masse moléculaire	278.8 g·mole ⁻¹	323.24 g·mole ⁻¹		Groupe spatial	$P\bar{3}$
a = b	13.998 (2) Å	13.933 (3) Å		Z = 6	
c	13.202 (4) Å	13.483 (4) Å		Positions équivalentes :	
V	2240.2 Å ³	2266.7 Å ³		1) x, y, z	4) -x, -y, -z
D _x	1.26 g·cm ⁻³ (1)	1.42 g·cm ⁻³ (1)		2) -y, x-y, z	5) y, y-x, -z
D _c	1.240 g·cm ⁻³	1.421 g·cm ⁻³		3) y-x, -x, z	6) x-y, x, -z
P. F.	108-109 °C	148-149 °C		Symétrie moléculaire : C ₃	
Dimensions du cristal	.40x.40x.60 mm	.22x.30x.32 mm		Radiation utilisée :	
Coefficient linéaire				$\lambda (MoK\alpha)$ = 0.71069 Å	
d'absorption (MoK α)	2.248 cm ⁻¹ (9)	28.655 cm ⁻¹ (9)		Température : 22 (2) °C	
F (000)	876	984			

X = Cl X = Br

carrés porte sur les valeurs observées et calculées de 2θ des réflexions les plus intenses sur chacun des principaux axes (3).

Enregistrement des intensités

Les intensités ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Philips PW 1100 (3) équipé d'un monochromateur au graphite et d'un compteur à scintillation.

Le mode d'enregistrement était ω - 2θ , dans un domaine unique d'angle ω compris entre ...

et ... , limites incluses. Le balayage des pics s'étendait sur une largeur de ...

à la vitesse de ... en ω . L'ouverture

du compteur situé à 190 mm du cristal était

de ... dans le plan de rotation du détecteur

et de ... perpendiculairement à ce plan.

A chaque extrémité du balayage, une mesure

du fond continu a été effectuée pendant

un temps inversement proportionnel à l'inten-

sité brute de la réflexion (3). La mesure de

trois réflexions de contrôle toutes les heures

a montré la stabilité des cristaux sous

les rayons-X; seules des variations statis-

tiques ont été remarquées. Cependant, une cer-

taine dégradation du bromure a été observée

ultérieurement : le cristal est devenu jaune-

brun quelques jours après la fin des mesures.

Une attention particulière a été portée à

la mesure des réflexions faibles. Chaque ré-

flexion dont l'intensité brute s'est avérée

inférieure à un seuil placé arbitrairement

au double de la valeur du bruit de fond moyen

a été mesurée deux fois.

2.60°	3.00°
20.00°	25.00°
1.50°	1.00°
0.02° s ⁻¹	0.02° s ⁻¹

2.00°	1.00°
1.50°	1.50°

75 % des -
réflexions
remesurées

X = Cl X = Br

Les réflexions les plus intenses présentaient 211,003, -
un taux de comptage très élevé, proche de 110,012,
la saturation du compteur. Elles ont été reme- 202,132,
surées en abaissant l'intensité du faisceau 203,122,
incident, conjointement à des réflexions de 132
référence déterminant la facteur d'échelle.

Les valeurs corrigées sont majorées de 2 à
20 % par rapport à la première mesure, propor-
tionnellement à leur intensité.

La forme irrégulière du cristal de bromotri-
phénylméthane et un coefficient linéaire d'ab-
sorption de 28.7 cm^{-1} ont rendu nécessaire
une correction des intensités. La méthode
utilisée est celle de Flack (5); une méthode
expérimentale basée sur la mesure d'intensités

par balayage azimutal. Trente réflexions ont - 202, $\theta = 4.5^\circ$
été examinées, soit cinq réflexions indépendan- 413, 9.0°
tes et les réflexions équivalentes. Pour 384, 13.4°
chaque réflexion, une mesure de l'intensité a 9 12 0, 18.6°
été effectuée tous les 15° sur ψ , sauf lorsque 2 5 13, 21.5°
l'orientation angulaire requise était en con-
tradiction avec les possibilités de la machine.

Le traitement des données au moyen du program-
me CAMEL JOCKEY (6) détermine le facteur cor-
rectif d'absorption à appliquer à chaque ré-
flexion. A titre d'exemple, le facteur correc-
tif appliqué aux trente réflexions précédemment
citées se situe entre 0.935 et 1.065.

Réduction des intensités

Sur les ... réflexions indépendantes enre- 1380 2585
gistrées dans le sixième de la sphère de dif-
fraction, seules ... réflexions satisfaisant 905 976
au test $I > 2\sigma(I)$ ont été considérées comme
observables et retenues pour affiner

X = Cl X = Br

la structure. L'écart type sur les intensités nettes comporte la statistique du comptage (4b) et assume une instabilité instrumentale de 0.02 (7). Lorsque la valeur du bruit de fond à gauche (b_1) diffère sensiblement de celle du bruit de fond à droite (b_2), gauche correspondant au petit θ et droite au grand θ , le calcul de l'écart type est modifié.

Si $1/4 (b_1 - b_2)^2 > 5 (b_1 + b_2)$

le programme utilise $1/4 (b_1 - b_2)^2$ à la place de $b_1 + b_2$ dans le calcul des écarts types (7).

La première relation est vérifiée pour ...

29 % (négligeable)

des réflexions mesurées qui présentent quasi systématiquement un bruit de fond plus élevé au petit angle qu'au grand angle.

La conversion de chaque intensité en amplitude de structure a nécessité la correction des phénomènes de Lorentz et de polarisation (8). Les facteurs de diffusion atomique utilisés dans le calcul des facteurs de structure proviennent : pour l'hydrogène, des données de Stewart et collaborateurs (10), pour le carbone, le chlore et le brome, d'un calcul Hartree-Fock par Cromer et Mann (11). La dispersion anormale du chlore n'a pas été considérée (12). Celle du brome a été corrigée au moyen des facteurs extraits des tables de Cromer (13).

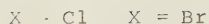
$\Delta f' = -0.21$

$\Delta f'' = 2.68$

Détermination de la structure

La statistique de Wilson (14) place les intensités sur une échelle absolue et propose une valeur du coefficient moyen d'agitation thermique isotrope pour l'ensemble de la maille, $B = \dots$

$6.7 \text{ \AA}^2$ $5.5 \text{ \AA}^2$



La centrosymétrie du groupe spatial est confirmée par la statistique sur les modules des facteurs de structures normalisés (4c).

La position des trois halogènes et des trois carbones centraux a été déterminée à partir de la fonction de Patterson aiguisée tridimensionnelle (4d). Selon la méthode de l'atome lourd, une synthèse de Fourier révèle les coordonnées de tous les autres atomes de carbone.

A ce stade, un calcul des facteurs de structure indiquait un coefficient de confiance R de

0.30 0.26

L'affinement de la structure, facteur d'échelle, coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotrope des atomes lourds et isotrope des hydrogènes, par la méthode des moindres carrés (4e) a été conduit de la manière suivante :

- deux cycles d'affinement considérant une agitation thermique isotrope sur tous les carbones et sur le chlore, mais anisotrope sur le brome, mènent le facteur de confiance R à

0.18 0.13

- deux cycles d'affinement considérant une agitation thermique anisotrope sur tous les atomes lourds abaissent le facteur R à

0.10 0.11

- une synthèse de Fourier par différence révèle la position de tous les hydrogènes,

- trois procédures comportant deux cycles d'affinement des hydrogènes avec agitation thermique isotrope suivis de deux cycles d'affinement des atomes lourds avec agitation thermique anisotrope font converger le facteur de confiance R et le facteur de confiance pondéré R_w vers leurs valeurs finales.

0.034 0.049

0.025 0.032

X = Cl X = Br

Les facteurs de confiance sont définis comme suit :

$$R = \Sigma \omega ||F_O| - |F_C|| / \Sigma |F_O|$$

$$R_w = \Sigma \omega ||F_O| - |F_C||^2 / \Sigma |F_O|^2$$

Au cour du dernier affinement, le rapport moyen de l'accroissement des paramètres sur l'erreur atteignait respectivement ... pour les hydrogènes et ... pour les atomes lourds, aucun rapport individuel n'excédait cinq fois le rapport moyen.

0.05 0.03

0.01 0.02

L'affinement de la structure était basé sur les F . La grandeur à minimiser était :

$$\Sigma \omega ||F_O| - |F_C||^2$$

Dans l'affinement final, les poids étaient de la forme :

$$\omega = 1 / |0.43 - 0.00255 \cdot F_O| ,$$

et $\omega < 5.0$, pour le chlorure et :

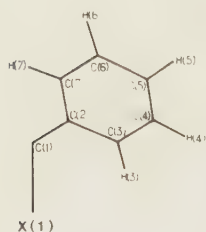
$$\omega = 1 / \sigma^2(F_O) , \text{ pour le bromure.}$$

Une table des facteurs de structure peut être obtenue auprès de l'auteur, sur demande expresse.

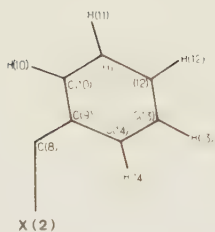
Programmes

Après conversion des intensités enregistrées sur le diffractomètre en intensités nettes (7), la détermination des structures a été poursuivie grâce au système X-RAY 72 (15), adapté par Flack (16) à l'ordinateur CDC 3800. Les illustrations de la structure cristalline ont été dessinées par le programme ORTEP de Johnson (17).

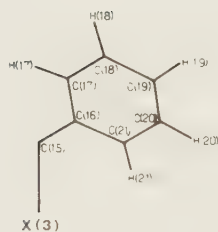
RESULTATS



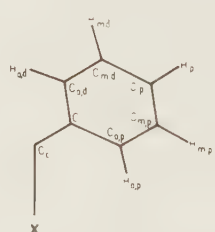
Molécule I



Molécule II



Molécule III



Nomenclature

c	central
i	ipso
o	ortho
m	méta
p	para
,p	"proximal"
,d	"distal"

Figure 1 : Numérotage des atomes

Il y a trois molécules indépendantes dans la maille.
La figure 1 désigne les atomes inclus dans l'unité asymétrique.

Les valeurs moyennes des longueurs de liaison et des angles valentiels des trois molécules se calculent au moyen des formules établies par (18) :

Valeur moyenne pondérée

$$\sigma_m = \left[\frac{\sum_{i=1}^N ((x_i - x_m)^2 / \sigma_i^2)}{N-1} \frac{N}{\sum_{i=1}^N (1/\sigma_i^2)} \right]^{1/2}$$

$$x_m = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i / \sigma_i^2)}{\sum_{i=1}^N (1/\sigma_i^2)}$$

$$\sigma_m' = \left[\frac{1}{\sum_{i=1}^N (1/\sigma_i^2)} \right]^{1/2}$$

La déviation standard σ_m reflète la cohérence externe des données dont on calcule la moyenne, tandis que σ'_m reflète la cohérence interne (18).

CHLOROTRIPHENYLMETHANE

Les tableaux 2 et 3 rassemblent les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique. Eu égard au nombre élevé de paramètres à affiner, 241, par rapport au nombre de réflexions observables, 905, les écarts types sur les paramètres sont grands, malgré une excellente valeur du facteur de confiance. Les facteurs d'agitation thermique sont importants. En particulier sur les chlores, dont l'anisotropie élevée reflète un mouvement oscillatoire considérable dans le plan perpendiculaire à l'axe ternaire. Le déplacement quadratique moyen le long de l'axe ternaire et perpendiculairement mesure respectivement 0.227 et 0.376 Å sur Cl(1), 0.210 et 0.385 Å sur Cl(2), 0.209 et 0.415 sur Cl(3). Un déplacement quadratique moyen de l'ordre de 0.4 Å pourrait être l'indice d'un désordre dans lequel le chlore occuperait au minimum trois positions distinctes légèrement hors de l'axe ternaire. La résolution de ce désordre nécessiterait l'affinement de 18 paramètres supplémentaires au moins, ce qui est considérable vis-à-vis des données actuellement disponibles. Par ailleurs, une analyse du mouvement thermique de la molécule I considérée comme un seul corps rigide montre que le mouvement moléculaire s'accommode du grand déplacement observé sur le chlore. Cependant, l'accord entre les U_{ij} calculés et observés n'est pas pleinement satisfaisant; l'écart quadratique moyen atteint 0.008 Å², soit une erreur relative moyenne de 10 % environ. Une analyse similaire, mais permettant une libre oscillation des phényles autour de leur liaison sur le carbone central, ne parvient pas à une meilleure concordance. Dans ces conditions, il n'est pas possible d'exploiter plus avant les résultats de ces analyses.

Tableau 2 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique ($\times 10^4$)

avec leurs déviations standards entre parenthèses ($\times 10^4$)

Les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont les coefficients de l'expression :

$$T = \exp(-2\pi^2(U_{11}a^{*2}h^2 + U_{22}b^{*2}k^2 + U_{33}c^{*2}l^2 + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}a^*c^*hl + 2U_{23}b^*c^*kl)) \cdot U_{ij} (A^2)$$

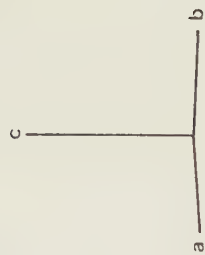
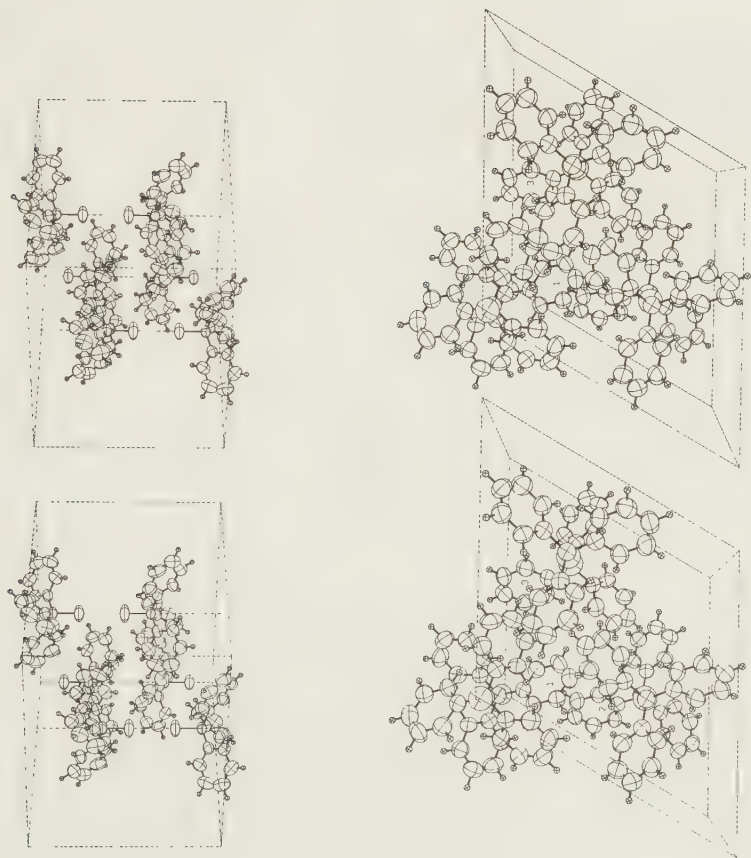
Atome	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
CL(1)	0	0	1357(1)	1412(13)	1412(13)	516(11)	7,5(6)	0	0
C(1)	0	0	2777(4)	890(36)	890(36)	441(42)	445(13)	0	0
C(2)	1183(3)	817(4)	3799(3)	784(31)	799(36)	577(26)	393(29)	130(26)	24(24)
C(3)	1731(5)	1895(5)	2714(3)	969(40)	998(40)	854(32)	516(35)	11(30)	187(5)
C(4)	2780(5)	2646(4)	3056(4)	939(45)	806(38)	1202(44)	215(37)	275(34)	153(34)
C(5)	3299(4)	2353(5)	3769(4)	770(37)	1086(48)	1065(39)	333(37)	52(31)	-123(34)
C(6)	2775(4)	1306(5)	4145(3)	842(39)	886(37)	966(33)	411(33)	8(33)	-29(31)
C(7)	1721(4)	540(4)	3814(3)	739(35)	774(32)	681(28)	301(31)	21(24)	19(24)
CL(2)	6667	3333	2420(1)	1486(13)	1486(13)	440(11)	743(7)	0	0
C(8)	6667	3333	1021(4)	806(32)	806(32)	439(39)	403(16)	0	0
C(9)	5528(4)	2419(3)	702(3)	776(34)	740(32)	583(26)	362(27)	53(25)	1,3(24)
C(10)	5399(4)	1686(4)	-59(3)	733(36)	912(35)	716(29)	388(31)	-61(25)	9(26)
C(11)	4357(5)	880(4)	-384(3)	1032(44)	901(40)	973(35)	469(39)	-230(35)	-75(29)
C(12)	3442(5)	817(5)	54(5)	807(42)	901(43)	1418(50)	299(35)	-154(39)	2,3(37)
C(13)	3549(5)	1531(5)	816(4)	831(45)	1010(45)	1365(48)	423(44)	260(36)	294(36)
C(14)	4579(5)	2325(4)	1127(3)	831(37)	810(35)	950(32)	346(34)	176(30)	80(27)
CL(3)	3333	6667	5149(1)	1720(16)	1720(16)	435(11)	86(8)	0	0
C(15)	3333	6667	3752(4)	879(34)	879(34)	414(39)	439(17)	99(25)	121(25)
C(16)	2214(4)	5721(3)	3415(3)	764(33)	772(32)	573(25)	363(26)	0	0
C(17)	2133(4)	5064(4)	2609(3)	736(36)	966(37)	706(29)	407(32)	-116(25)	-104(27)
C(18)	1115(5)	4264(4)	2251(3)	988(42)	1017(42)	948(39)	560(39)	-84(34)	-77(30)
C(19)	169(5)	4094(4)	2699(5)	960(47)	819(40)	1372(49)	349(36)	-59(38)	45(35)
C(20)	222(5)	4731(5)	3497(5)	831(46)	888(42)	1573(55)	315(38)	468(39)	297(38)
C(21)	1237(5)	5557(4)	3858(3)	1046(42)	872(38)	1007(34)	430(38)	319(35)	85(29)

Tableau 3 : Coordonnées et facteurs d'agitation thermique
des atomes d'hydrogène ($\times 10^4$)

Les facteurs d'agitation thermique isotrope sont de la forme :

$$T = \exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2) , U (\text{\AA}^2).$$

Atome	x	y	z	U
H(3)	1319(24)	2088(24)	2215(19)	951(101)
H(4)	3084(28)	3377(28)	2784(23)	1288(130)
H(5)	4080(27)	2926(28)	3982(22)	1279(127)
H(6)	3131(29)	1020(29)	4689(23)	1389(137)
H(7)	1321(22)	-225(22)	4140(18)	828(94)
H(10)	6072(19)	1753(19)	-380(16)	557(76)
H(11)	4341(25)	375(25)	-946(20)	1044(108)
H(12)	2704(28)	219(28)	-199(23)	1266(126)
H(13)	2925(29)	1535(30)	1156(23)	1399(135)
H(14)	4700(24)	2881(22)	1680(19)	879(95)
H(17)	2836(25)	5191(25)	2262(21)	1028(109)
H(18)	1092(25)	3833(26)	1614(22)	1123(114)
H(19)	-517(28)	3522(29)	2419(23)	1287(127)
H(20)	-386(27)	4662(29)	3872(22)	1282(123)
H(21)	1318(26)	6018(24)	4435(20)	1042(107)



Figures 2 et 3 : structure cristalline du chlorotriphénylméthane

Tableau 4 : Distances interatomiques avec leurs déviations standards estimées ($\text{\AA}$)

Molécule I	Molécule II	Molécule III	$\bar{r}$	σ'_m	σ_m
C(1)-Cl(1)	1.874(6)	C(15)-Cl(3)	1.847(6)	1.843(6)	
C(1)-C(2)	1.529(4)	C(15)-C(16)	1.522(4)	1.527(4)	3
C(2)-C(3)	1.403(7)	C(16)-C(21)	1.387(8)	1.398(9)	7
C(3)-C(4)	1.387(7)	C(20)-C(21)	1.371(8)	1.393(7)	9
C(4)-C(5)	1.370(10)	C(19)-C(20)	1.372(9)	1.358(9)	6
C(5)-C(6)	1.363(8)	C(18)-C(19)	1.367(10)	1.359(10)	3
C(6)-C(7)	1.392(6)	C(17)-C(18)	1.392(7)	1.384(6)	4
C(2)-C(7)	1.378(7)	C(16)-C(17)	1.383(7)	1.374(7)	4
C(3)-H(3)	1.00(4)	C(21)-H(21)	1.02(3)	0.97(3)	2
C(4)-H(4)	0.96(4)	C(20)-H(20)	0.99(4)	0.95(4)	2
C(5)-H(5)	1.02(3)	C(12)-H(12)	1.01(3)	0.97(3)	2
C(6)-H(6)	1.06(4)	C(11)-H(11)	1.02(3)	1.03(2)	2
C(7)-H(7)	1.02(3)	C(10)-H(10)	0.99(3)	1.02(4)	1

(Liaisons C-C : σ'_m et $\sigma_m \times 10^3$)(Liaisons C-H : σ'_m et $\sigma_m \times 10^2$)

Tableau 5 : Angles de liaisons avec leurs déviations standards estimées (°)

Molécule I	Molécule II	Molécule III	$\bar{\theta}$	σ'_m	σ_m
C1(1)-C(1)-C(2)	C1(2)-C(8)-C(9)	C1(3)-C(15)-C(16)	107.0(3)		
C(2)-C(1)-C(2)	C(9)-C(8)-C(9)	C(16)-C(15)-C(16)	111.9(3)		
C(1)-C(2)-C(3)	C(8)-C(9)-C(14)	C(15)-C(16)-C(21)	121.1(4)	121.0	2 3
C(1)-C(2)-C(7)	C(8)-C(9)-C(10)	C(15)-C(16)-C(17)	120.8(4)	121.1	2 2
C(3)-C(2)-C(7)	C(10)-C(9)-C(14)	C(17)-C(16)-C(21)	117.9(4)	117.8	2 3
C(2)-C(3)-C(4)	C(9)-C(14)-C(13)	C(16)-C(21)-C(20)	120.1(5)	120.6	3 8
C(3)-C(4)-C(5)	C(12)-C(13)-C(14)	C(19)-C(20)-C(21)	120.6(6)	120.6	3 5
C(4)-C(5)-C(6)	C(11)-C(12)-C(13)	C(18)-C(19)-C(20)	119.7(5)	119.8	3 4
C(5)-C(6)-C(7)	C(10)-C(11)-C(12)	C(17)-C(18)-C(19)	120.8(5)	120.2	3 6
C(2)-C(7)-C(6)	C(9)-C(10)-C(11)	C(16)-C(17)-C(18)	120.9(5)	121.1	3 2
C(2)-C(3)-H(3)	C(9)-C(14)-H(14)	C(16)-C(21)-H(21)	116(2)	116.4	10 6
C(4)-C(3)-H(3)	C(13)-C(14)-H(14)	C(20)-C(21)-H(21)	124(2)	123.1	10 3
C(3)-C(4)-H(4)	C(14)-C(13)-H(13)	C(21)-C(20)-H(20)	114(2)	114.7	11 10
C(5)-C(4)-H(4)	C(12)-C(13)-H(13)	C(19)-C(20)-H(20)	126(2)	124.8	11 9
C(4)-C(5)-H(5)	C(13)-C(12)-H(12)	C(20)-C(19)-H(19)	123(3)	121.2	14 22
C(6)-C(5)-H(5)	C(11)-C(12)-H(12)	C(18)-C(19)-H(19)	117(3)	118.8	14 25
C(5)-C(6)-H(6)	C(12)-C(11)-H(11)	C(19)-C(18)-H(18)	121(2)	123.1	10 15
C(7)-C(6)-H(6)	C(10)-C(11)-H(11)	C(17)-C(18)-H(18)	118(2)	116.6	10 10
C(2)-C(7)-H(7)	C(9)-C(10)-H(10)	C(16)-C(17)-H(17)	119(2)	118.7	8 5
C(6)-C(7)-H(7)	C(11)-C(10)-H(10)	C(18)-C(17)-H(17)	120(2)	120.1	8 5

(σ'_m et $\sigma_m \times 10$)

Tableau 6 : Plans

Equations des plans : $Px + Qy + Rz = S$
 x, y, z en coordonnées cristallographiques. σ_{Δ} , déviation standard
des atomes par rapport au meilleur plan ($\text{\AA}$).

Plan	P	Q	R	S	σ_{Δ}
1	-8.733	7.846	9.597	2.581	0.0015
2	-5.084	10.233	-9.008	-0.967	0.0036
3	-5.745	10.873	-8.308	2.117	0.0075
4	-9.438	13.672	0.	0.	-
5	-10.611	13.212	0.	-2.670	-
6	-10.991	13.003	0.	5.005	-

Déviations du plan ($\text{\AA}$)

plan 1		plan 2		plan 3		
C(1)	0.084	C(8)	0.069	C(15)	0.100	C_c
C(2)	0.001*	C(9)	-0.001*	C(16)	-0.006*	C_i
C(3)	-0.001*	C(14)	0.004*	C(21)	0.010*	$C_{o,p}$
C(4)	0.000*	C(13)	-0.005*	C(20)	-0.005*	$C_{m,p}$
C(5)	0.002*	C(12)	0.004*	C(19)	-0.004*	C_p
C(6)	-0.002*	C(11)	-0.002*	C(18)	0.008*	$C_{m,d}$
C(7)	0.001*	C(10)	0.000*	C(17)	-0.004*	$C_{o,d}$
H(3)	0.031	H(14)	0.013	H(21)	-0.015	
H(4)	0.047	H(13)	0.009	H(20)	-0.043	
H(5)	-0.027	H(12)	-0.004	H(19)	0.000	
H(6)	-0.015	H(11)	-0.004	H(18)	0.083	
H(7)	0.063	H(10)	0.016	H(17)	0.019	

plan 4		plan 5		plan 6		
Cl(1)	- *	Cl(2)	- *	Cl(3)	- *	Cl
C(1)	- *	C(8)	- *	C(15)	- *	C_c
C(2)	- *	C(9)	- *	C(16)	- *	C_i
C(5)	0.104	C(12)	0.097	C(19)	0.133	C_p

(* , atomes inclus dans le calcul du meilleur plan)

Angles entre les plans

1 / 4	50.76°	2 / 5	46.44°	3 / 6	43.03°
1 / 1'	72.98°	2 / 2'	78.56°	3 / 3'	84.60°

(' , rotation de 120° autour de l'axe ternaire)

Tableau 7 : Distances intramoléculaires non-liantes

avec leurs déviations standards estimées (Å)

			éq. $t_x t_y t_z$	
C...Cl	C(3)...Cl(1)	3.112(5)		C _{O,p} ...Cl
	C(14)...Cl(2)	3.054(5)		
	C(21)...Cl(3)	3.062(6)		
H...Cl	H(3)...Cl(1)	2.80(3)		H _{O,p} ...Cl
	H(14)...Cl(2)	2.68(3)		
	H(21)...Cl(3)	2.67(3)		
C...C	C(2)...C(7)	2.863(7)	2 0 0 0	C _i ...C _{O,d}
	C(9)...C(10)	2.868(6)	3 1 1 0	
	C(16)...C(17)	2.855(7)	3 0 1 0	
	C(2)...C(3)	3.150(8)	3 0 0 0	C _i ...C _{O,p}
	C(9)...C(14)	3.177(8)	2 1 0 0	
	C(16)...C(21)	3.203(8)	2 1 1 0	
	C(3)...C(7)	3.168(8)	2 0 0 0	C _{O,p} ...C _{O,d}
	C(14)...C(10)	3.271(6)	3 1 1 0	
	C(21)...C(17)	3.336(6)	3 0 1 0	
C...H	C(2)...H(7)	2.47(3)	2 0 0 0	C _i ...H _{O,d}
	C(9)...H(10)	2.47(3)	3 1 1 0	
	C(16)...H(17)	2.46(3)	3 0 1 0	
	C(3)...H(7)	2.68(3)	2 0 0 0	C _{O,p} ...H _{O,d}
	C(14)...H(10)	2.81(2)	3 1 1 0	
	C(21)...H(17)	2.90(3)	3 0 1 0	

La notation éq., t_x , t_y , t_z désigne la position équivalente et les translations unitaires appliquées au second atome de la liste.

Tableau 8 : Distances intermoléculaires non-liantes
avec leurs déviations standards estimées (Å)

			eq.	t _x	t _y	t _z
Cl...Cl	Cl(1)...Cl(1)	3.583(3)	4	0	0	0
	Cl(2)...Cl(3)	3.210(3)	4	1	1	1
C...H	C(3)...H(13)	2.85(4)	1	0	0	0
	C(4)...H(13)	3.01(4)	1	0	0	0
	C(4)...H(14)	3.12(3)	1	0	0	0
	C(5)...H(6)	3.15(3)	6	0	0	1
	C(6)...H(7)	2.85(2)	6	0	0	1
	C(7)...H(7)	2.97(3)	6	0	0	1
	C(10)...H(17)	3.11(3)	5	0	0	0
	C(11)...H(17)	3.06(2)	5	0	0	0
	C(12)...H(18)	3.12(3)	3	0	0	0
	C(13)...H(12)	2.83(4)	6	0	0	0
	C(13)...H(19)	2.82(3)	3	0	0	0
	C(14)...H(19)	2.82(4)	3	0	0	0
	C(17)...H(10)	3.19(2)	5	0	1	0
	C(18)...H(3)	3.20(4)	1	0	0	0
	C(18)...H(10)	3.01(2)	5	0	1	0
	C(20)...H(4)	3.15(4)	3	0	1	0
	C(20)...H(5)	3.18(3)	3	0	1	0
	C(21)...H(4)	3.14(4)	3	0	1	0
	C(21)...H(20)	3.18(3)	4	0	1	1
H...C	H(4)...C(20)	3.15(3)	2	1	1	0
	H(4)...C(21)	3.14(3)	2	1	1	0
	H(5)...C(20)	3.18(3)	2	1	1	0
	H(6)...C(5)	3.15(4)	5	0	0	1
	H(7)...C(6)	2.85(3)	5	0	0	1
	H(7)...C(7)	2.97(2)	5	0	0	1
	H(10)...C(17)	3.19(2)	6	1	0	0
	H(10)...C(18)	3.01(3)	6	1	0	0
	H(12)...C(13)	2.83(3)	5	0	0	0
	H(17)...C(10)	3.11(3)	6	0	0	0

Distances intermoléculaires (suite)

H...C	H(17)...C(11)	3.06(3)	6	0	0	0
	H(18)...C(12)	3.12(3)	2	0	0	0
	H(19)...C(13)	2.82(3)	2	0	0	0
	H(19)...C(14)	2.82(3)	2	0	0	0
	H(20)...C(21)	3.18(3)	4	0	1	1
H...H	H(3)...H(18)	2.73(6)	1	0	0	0
	H(4)...H(11)	2.75(4)	6	0	0	0
	H(5)...H(20)	2.49(3)	2	1	1	0
	H(10)...H(18)	2.80(4)	6	1	0	0
	H(11)...H(14)	2.75(4)	5	0	0	0
	H(12)...H(13)	2.38(4)	5	0	0	0
	H(13)...H(12)	2.38(4)	6	0	0	0
	H(18)...H(10)	2.80(4)	5	0	1	0
	H(20)...H(5)	2.49(4)	3	0	1	0
	H(20)...H(21)	2.52(4)	4	0	1	1
	H(21)...H(20)	2.52(4)	4	0	1	1

Seuls les contacts $\text{Cl}\cdots\text{Cl} < 4.0 \text{ \AA}$, $\text{C}\cdots\text{H}$ et $\text{H}\cdots\text{C} < 3.2 \text{ \AA}$, et $\text{H}\cdots\text{H} < 2.8 \text{ \AA}$ ont été pris en considération. La notation éq. , t_x , t_y , t_z désigne la position équivalente et les translations unitaires appliquées au second atome de la liste.

Géométrie moléculaire

Les trois molécules indépendantes de chlorotriphénylméthane présentent une conformation en hélice, de symétrie C_3 , mais ne sont pas identiques. Les principales différences ont trait à la géométrie du carbone central et à la torsion des phényles (Tab. 4, 5 et 6).

Cycles aromatiques

Les trois cycles aromatiques offrent la géométrie attendue. La longueur de liaison $\text{C}(\text{ar})\text{-C}(\text{ar})$ moyenne vaut $1.382 \text{ \AA}$. Schlodder et Ibers (19) ont déterminé une valeur identique pour les deux cycles

du 2,3-dichloro-1,1-dicyano-3,3-diphénylpropène, une molécule avantageusement comparable au chlorotriphénylméthane. On remarque que la déviation standard sur la moyenne, $0.003 \text{ \AA}$, est légèrement supérieure à la déviation standard expérimentale, $0.002 \text{ \AA}$.

Les auteurs précédemment cités pensent que la différence résulte des effets du mouvement thermique sur les distances apparentes dans le cycle et soulignent la position des liaisons les plus courtes, associées au carbone en para, à la périphérie du cycle. Cette description apparaît toutefois insuffisante. A la lumière du travail de Domenicano, Vaciago et Coulson (18), il y a lieu de considérer la déformation de l'hexagone régulier induite par la substitution. La déformation due au mouvement thermique se superpose à la déformation due à la substitution. Les auteurs notent que les angles valentiels sont moins sévèrement affectés que les distances de liaison par les effets du mouvement thermique. Une analyse de la variation des angles de valence en fonction de la substitution a fait ses preuves. La géométrie moyenne des trois cycles du chlorotriphénylméthane démontre les deux sources de déformation : la substitution change la géométrie sur le carbone ipso par une diminution de l'angle endocyclique, tandis que le mouvement thermique rend plus courtes les liaisons associées au carbone en para (Tab. 4 et 5). La longueur moyenne de la liaison $C(ar)-H$, $1.000 \text{ \AA}$, $\sigma_m = 0.005 \text{ \AA}$ et $\sigma'_m = 0.008 \text{ \AA}$, est inférieure à la valeur déterminée par Kay, Okaya et Cox (27) sur le phénantène. Une mesure par diffraction neutronique, corrigée du mouvement thermique, donne $C(ar)-H$ égale à $1.082 \text{ \AA}$. Si le mouvement thermique joue un grand rôle dans le raccourcissement apparent des liaisons $C(ar)-H$ de la présente structure, il faut également tenir compte de l'effet du déplacement de charges de l'hydrogène vers la liaison. Par suite de l'application d'un formalisme de diffraction inadéquat, ce déplacement de charges se traduit par un raccourcissement des liaisons. Coppens (28) propose une méthode de correction.

Carbone central

Le carbone central présente une géométrie angulaire similaire à celle de divers dérivés du triphénylméthane connus ou de molécules analogues. Les angles C-C-Cl, entre 106.0 et 107.0° , et les angles C-C-C correspondants, entre 112.7 et 111.9° , (Tab. 5), peuvent être comparés aux angles moyens, (ces molécules ne possédant pas la symétrie C_3), des molécules de 2,3-dichloro-1,1-dicyano-3,3-diphénylpropène, respectivement 106.9 et 111.8° (19) et de chloro-tris(p-méthoxyphényl)méthane, 106.2 et 112.5° (20). La comparaison est plus directe encore avec les molécules de même symétrie, mais sur lesquelles le chlore a été échangé par le brome ou l'hydrogène : le bromotriphénylméthane, avec des angles C-C-Br entre 106.2 et 107.0° et C-C-C entre 112.6 et 111.8° et le triphénylméthane cristallisé avec du benzène, C-C-H, 106.6° et C-C-C, 112.2° (22). L'angle C-C-C moyen du triphénylméthane vaut 112.6° (21). La liaison C_C-C_i , de type $C(sp^3)-C(sp^2)$, mesure $1.526 \text{ \AA}$ en moyenne (Tab. 4). Elle correspond bien aux distances de 1.528 et $1.530 \text{ \AA}$ observées sur le dérivé du diphénylpropène (19) et à la distance habituelle de $1.525 \text{ \AA}$ citée à propos de la structure du tétraphénylméthane (23). Une grandeur semblable se retrouve dans la moyenne des liaisons du triphénylméthane, $1.526 \text{ \AA}$ (21). et du bromotriphénylméthane, $1.529 \text{ \AA}$. Par contre, les liaisons de même genre sur le chloro-tris(p-méthoxyphényl)-méthane mesurent $1.537 \text{ \AA}$ en moyenne, sur le triphénylméthane cristallisé avec du benzène, $1.540 \text{ \AA}$ (22) et sur le tétraphénylméthane, $1.553 \text{ \AA}$ (23). Ces différences attestent l'influence des substituants et des contraintes intramoléculaires.

Liaison C-Cl

La liaison C-Cl constitue un point particulièrement intéressant de la présente étude. Sur chacune des trois molécules indépendantes, la longueur de la liaison C-Cl dépasse la valeur habituellement admise pour une liaison $C(sp^3)-Cl$, $1.78-1.79 \text{ \AA}$ (Voir chap. 3). En effet, on observe des longueurs de liaison C-Cl de 1.874 , 1.847 et $1.843 \text{ \AA}$, respectivement sur les molécules I, II et III. Les deux dernières liaisons étant significativement plus courtes

que la première, au seuil de 1 % (29). Une distance de cet ordre de grandeur se retrouve dans le dérivé du diphénylpropène, 1.836 Å et diverses autres molécules auxquelles les auteurs de cette dernière structure se réfèrent pour souligner qu'en général des liaisons C-Cl longues sont observées sur des composés contenant des liaisons C-Cl hautement réactives (19).

Pour rendre compte de l'allongement de la liaison C-Cl dans le chlorotriphénylméthane, une étude générale de la liaison C-Cl a été entreprise. Elle a permis de mettre en évidence une corrélation linéaire entre la longueur de la liaison C-Cl et les angles valentiels C-C-Cl (Chap. 3), montrant que la liaison C-Cl s'allonge lorsque les angles C-C-Cl se ferment et inversement diminue lorsque les angles C-C-Cl s'ouvrent. L'équation empirique assigne une longueur de liaison C-Cl de 1.83 Å aux angles C-C-Cl de 106°, tels qu'on les observe sur le chlorotriphénylméthane.

Torsion des phényles et contacts intramoléculaires

Pour équilibrer les forces de contrainte intramoléculaire et les interactions intermoléculaires, les phényles adoptent une torsion autour de la liaison C_c-C_i et une flexion au niveau de C_i , qui varient d'une molécule à une autre. (Tab. 6). Le carbone central se situe au-dessus du plan à travers le phényle, le chlore se trouvant au-dessous. Cet écart correspond à une rotation apparente du noyau aromatique autour d'une charnière contenue dans le plan du cycle, perpendiculaire par C_i à la liaison C_c-C_i . Il s'ensuit que l'inclinaison des phényles se décrit également par une torsion autour de la liaison C_c-C_i suivie d'une faible rotation autour de la charnière. Les deux angles valent respectivement 50.7 et -3.1°, 46.4 et -2.7°, 42.9 et -4.0° sur les molécules I, II et III. Cette légère flexion autour de la charnière éloigne les phényles du chlore et écarte les carbones en para du plan $Cl-C_c-C_i$ (Tab. 6). La nature de la molécule implique des contacts intramoléculaires étroits qui mettent en jeu le chlore, le carbone central et les atomes en ortho. Il est intéressant de constater l'évolution de quelques interactions en fonction de la diminution de l'angle entre le plan $Cl-C_c-C_i$ et le plan

des phényles, telle qu'elle est observée sur les molécules I, II et III (Tab. 6 et 7). Les distances $C_i \cdots C_{O,d}$ et $C_i \cdots H_{O,d}$ sont constantes. Les distances $C_i \cdots C_{O,p}$ augmentent légèrement. Pour ces trois contacts, un seul des partenaires se déplace avec la torsion des phényles. Les variations sont plus marquées lorsque les deux atomes en contact se déplacent avec la torsion des phényles: les distances $Cl \cdots C_{O,p}$ et $Cl \cdots H_{O,p}$ diminuent puis se stabilisent et les distances $C_{O,p} \cdots C_{O,d}$ et $C_{O,p} \cdots H_{O,d}$ augmentent lorsque la torsion décroît. Contrairement à toute attente d'un point de vue de la mécanique moléculaire, la torsion des phényles décroît lorsque la liaison C-Cl devient plus courte, avec pour conséquence un accroissement supplémentaire des interactions du chlore avec les atomes en ortho. (Tab. 4 et 6).

Le problème de la torsion des phényles a suscité diverses études théoriques. Il y a lieu de citer deux approches: la première, purement géométrique, de Daly, Sanz, Sneed et Zeiss (24) présente des formules permettant le calcul des distances intramoléculaires non-liantes en fonction de la torsion des phényles. En particulier, les distances $H_{O,p} \cdots H_{O,d}$, $d^2 = 21.4057 + 5.9253 \cos \tau - 12.6408 \cos^2 \tau$ et $H_{O,d} \cdots H_{O,d}$, $d^2 = 24.8505 - 11.8319 \sin \tau - 12.6408 \sin^2 \tau$ suggérées pour un modèle de triphénylméthane s'appliquent relativement bien au chlorotriphénylméthane. Les distances calculées et observées valent respectivement 2.85 et 2.87 Å, 3.11 et 3.07 Å, 3.31 et 3.25 Å, pour l'interaction $H_{O,p} \cdots H_{O,d}$ et 4.48 et 4.44 Å, 4.41 et 4.33 Å, 4.35 et 4.32 Å, pour l'interaction $H_{O,d} \cdots H_{O,d}$, sur les molécules I, II et III. Ce genre de calcul se trouve également dans la publication sur le tétraphénylméthane où un graphique montre l'évolution des contacts $C \cdots C$ et $C \cdots H$ en fonction de la torsion des phényles (23). A l'équilibre, la distance $C_i \cdots C_{O,d}$ mesure 2.90 Å; une séparation semblable existe dans le chlorotriphénylméthane. La seconde approche recourt à la mécanique moléculaire, telle l'étude de la structure et de la stéréochimie du trimésitylméthane par Andose et Mislow (25). Ce travail contient aussi une brève analyse de la structure du triphénylméthane. Une comparaison de cette dernière structure avec celle du chlorotriphénylméthane souligne le comportement

opposé des hydrogènes : sur le triphénylméthane, les forces intramoléculaires tendent à repousser les hydrogènes en ortho, tandis que sur le chlorotriphénylméthane les mêmes hydrogènes opèrent un mouvement apparent inverse en direction du carbone central (Tab. 5).

Empilement moléculaire

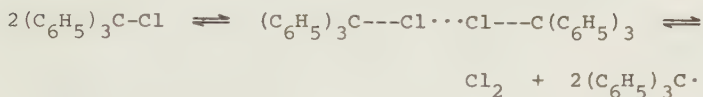
La structure cristalline du chlorotriphénylméthane dans sa forme hexagonale consiste en un empilement de trois paires de molécules. Chaque paire de molécules est disposée sur un axe ternaire, les liaisons C-Cl pointant l'une vers l'autre. L'une des molécules voit ses phényles inclinés à gauche et l'autre à droite (Fig. 3 et 4). En réalité, seules deux paires sont indépendantes. La première comporte la molécule I et son énantiomère, situées sur l'axe ternaire inverse passant par l'origine. La seconde se compose de la molécule II et de l'énantiomère de la molécule III, placées sur l'axe ternaire direct passant par $2/3, 1/3, 0$. En conséquence, la troisième paire, située sur le second axe ternaire direct interne, est formée de la molécule III et de l'énantiomère de la molécule II. De plus, les molécules de la deuxième paire, et respectivement de la troisième paire, prennent une disposition remarquable qui fait intervenir un pseudo centre de symétrie en $2/3, 1/3, 4/11$ et en $1/3, 2/3, 7/11$.

Contacts intermoléculaires Cl...Cl courts

La particularité la plus intéressante de la structure du chlorotriphénylméthane, à l'instar du bromotriphénylméthane, est sans conteste une interaction intermoléculaire halogène...halogène très étroite. (Tab. 8).

L'empilement des molécules impose des interactions C-Cl...Cl-C dans un enchaînement linéaire. La première paire de molécules présente une distance Cl(1)...Cl(1) de $3.583 \text{ \AA}$, une distance de contact habituelle, comparable à la valeur de $3.54 \text{ \AA}$ proposée par Bondi (26) pour un contact entre deux chlores attachés à deux carbones tertiaires. La seconde paire de molécules montre un contact Cl(2)...Cl(3) très étroit de $3.210 \text{ \AA}$, inférieur de $0.33 \text{ \AA}$

au contact normal. Au premier abord, l'existence simultanée de longueurs de liaison C-Cl supérieures à la normale et d'un contact Cl...Cl inférieur à la somme des rayons de van der Waals pourrait suggérer la présence d'un état intermédiaire figé vers la formation de deux radicaux triphénylméthyles et d'une molécule de chlore :



Le mécanisme hypothétique en serait un transfert d'électrons de la liaison C-Cl vers la liaison Cl...Cl naissante et produirait le rapprochement des deux halogènes en rendant la liaison C-Cl plus faible, donc plus longue. Cependant, une comparaison des deux interactions Cl...Cl présentes dans la structure cristalline montre que ce point de vue ne convient pas parfaitement. Associées au contact Cl...Cl "normal" les liaisons C-Cl sont également longues, 1.874 Å chacune, légèrement plus longues en outre que les liaisons associées au contact étroit, 1.847 et 1.843 Å. En adoptant un modèle mécanique élémentaire, l'interaction Cl...Cl étroite est source de répulsion. Les forces intermoléculaires comprimeraient les deux halogènes en deçà de la distance de van der Waals normale avec raccourcissement simultané des liaisons C-Cl adjacentes. Une analyse de l'empilement moléculaire au moyen des potentiels atome-atome le démontre (Voir chap. 2); la structure cristalline calculée en considérant les molécules comme rigides, torsion des phényles mise à part, est proche de la structure observée. Le corollaire en est la nécessité de rendre compte des liaisons C-Cl longues. Comme décrit auparavant, les liaisons C-Cl longues du chlorotriphénylméthane, par rapport à la "normale", sont liées à la géométrie angulaire du carbone central.

Deux résultats empiriques indépendants, fondés l'un sur une description simplifiée des interactions intermoléculaires et l'autre sur la relation entre les longueurs de liaison et les angles de valence, interprètent l'interaction Cl...Cl étroite associée aux deux liaisons C-Cl longues non pas comme provenant d'une sta-

bilisation par transfert de charge d'autant plus importante que le contact est plus étroit, mais comme dérivant de l'empilement cristallin et de la structure moléculaire.

Dans l'optique d'une interaction répulsive entre les chlores en contact étroit, la possibilité d'un désordre sur la position, qui éloignerait quelque peu les halogènes en contact, les écartant de part et d'autre de l'axe ternaire, n'est pas à négliger à priori. Cependant, elle semble infirmée par la présence d'un déplacement quadratique moyen quasiment aussi grand sur les deux chlores en contact étroit que sur les deux chlores en contact normal, où la raison précédemment évoquée pour le désordre devient caduque. Enfin, le fort mouvement thermique des chlores peut être lié aux dimensions de la cavité qui les contient (décrite ci-dessous).

Contacts intermoléculaires C...H et H...H

La structure cristalline du chlorotriphénylméthane présente des contacts C...H et H...H relativement longs en comparaison des valeurs proposées par Bondi (26) : un rayon de van der Waals de 1.00 Å pour l'hydrogène, dans le plan du noyau aromatique, et 1.77 Å pour le carbone aromatique, dans l'épaisseur du cycle (Tab.8). On n'observe pas de contacts H...H inférieurs à 2.38 Å et on relève que les contacts C...H les plus proches, pour lesquels l'hydrogène se situe au dessus d'un carbone aromatique, mesurent 2.84 Å en moyenne. Les interactions intermoléculaires C...H et H...H entre les phényles se passent le plus souvent de la manière suivante : deux cycles se disposent presque perpendiculairement et le plan de l'un intercepte le plan de l'autre à la périphérie, c'est-à-dire sur une ou deux liaisons C-H. Dans quelques cas, les cycles ne s'interceptent pas et l'interaction a lieu entre deux hydrogènes pointant l'un vers l'autre.

Cavité autour des chlores

L'empilement des molécules crée une importante cavité autour des chlores. Cette cavité est délimitée par les hydrogènes des six phényles pointant vers chaque paire de chlores (Fig 2 et 3);

les distances intermoléculaires $\text{Cl} \cdots \text{H}$ demeurent largement supérieures à la distance de van der Waals habituelle, $2.77 \text{ \AA}$ (26). La paire $\text{Cl}(1) \cdots \text{Cl}(1)$ est entourée par les phényles de trois molécules II et de trois de ses énantiomères. L'interaction la plus courte est $\text{Cl}(1) \cdots \text{H}(13)$ de $3.557 \text{ \AA}$. La paire $\text{Cl}(2) \cdots \text{Cl}(3)$ est entourée par les phényles de trois molécules I et de trois molécules III. Les distances les plus courtes sont $\text{Cl}(2) \cdots \text{H}(19)$ de $3.817 \text{ \AA}$ et $\text{Cl}(3) \cdots \text{H}(5)$ de $3.561 \text{ \AA}$.

BROMOTRIPHENYLMETHANE

La structure cristalline et moléculaire du bromotriphénylméthane est très proche de celle de son homologue chloré, isomorphe. L'avantage a été accordé à cette dernière structure déterminée avec une meilleure précision, dont l'exposé contient en outre de larges références au dérivé bromé. C'est pourquoi la structure du bromotriphénylméthane sera traitée succinctement.

Malgré la mesure d'un nombre presque doublé de réflexions, requis par la présence de taches discernables pour des angles de diffraction entre 20 et 25° , le nombre de réflexions observables est à peine plus élevé que pour le chlorotriphénylméthane; la résolution de la structure est même sensiblement moins précise. Les facteurs d'agitation thermique sur les bromes montrent des caractéristiques pareilles à celles relevées sur les chlores dans la structure isomorphe. Le déplacement quadratique moyen mesuré le long des axes ternaires et dans le plan perpendiculaire atteint 0.212 et $0.336 \text{ \AA}$ sur $\text{Br}(1)$, 0.215 et $0.382 \text{ \AA}$ sur $\text{Br}(2)$, 0.217 et $0.387 \text{ \AA}$ sur $\text{Br}(3)$. L'observation d'un mouvement thermique similaire sur les chlores et sur les bromes semble rejeter l'hypothèse d'un désordre sur la position des halogènes. En effet, si la cause du désordre résidait dans l'interaction stérique des halogènes, une augmentation du rayon de van der Waals devrait amplifier le désordre et se traduire par un accroissement du mouvement thermique apparent sur l'atome placé au centre du désordre.

Tableau 9 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique ($\times 10^4$)

avec leurs déviations standards entre parenthèses ($\times 10^4$)

Les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont les coefficients de l'expression :

$$T = \exp(-2\pi^2(U_{11}a^2h^2 + U_{22}b^2k^2 + U_{33}c^2l^2 + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}a^*c^*hl + 2U_{23}b^*c^*kl)) , U_{ij} \left(\frac{\text{\AA}^2}{\text{mol}} \right)$$

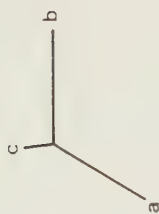
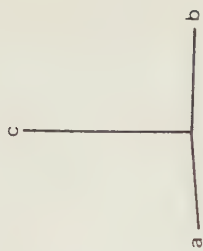
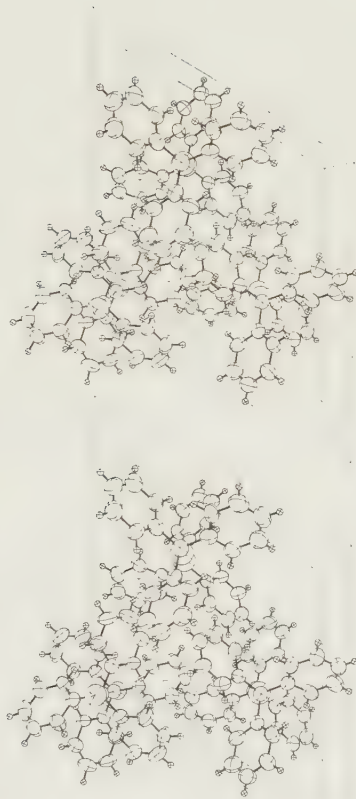
Atome	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
BR(1)	0	0	1296(1)	1131(9)	1131(9)	450(8)	566(5)	0	0
C(1)	0	0	282(7)	682(68)	682(68)	335(72)	341(34)	0	0
C(2)	1195(6)	796(7)	3121(5)	599(64)	603(69)	464(43)	321(58)	123(46)	48(42)
C(3)	1749(8)	1872(8)	2748(5)	722(71)	630(69)	673(52)	242(61)	-2(49)	172(49)
C(4)	2815(8)	2611(7)	3085(7)	730(81)	480(68)	1036(72)	80(64)	188(53)	64(56)
C(5)	3335(7)	2293(9)	3779(7)	481(72)	924(89)	919(69)	153(70)	15(53)	-86(50)
C(6)	2778(8)	1251(9)	4142(5)	584(73)	752(72)	860(58)	302(62)	58(54)	38(57)
C(7)	1721(7)	502(6)	3821(5)	514(63)	476(60)	641(51)	135(55)	-33(44)	-1(42)
BR(2)	5567	3333	2443(1)	1456(11)	1456(11)	461(8)	728(6)	0	0
C(8)	6667	3333	948(7)	727(68)	727(68)	286(67)	363(34)	0	0
C(9)	5528(7)	2398(6)	633(6)	783(79)	631(69)	502(50)	399(61)	2(52)	142(49)
C(10)	5412(7)	1673(9)	-103(6)	532(71)	706(68)	718(95)	222(61)	-122(47)	-10(50)
C(11)	4369(11)	867(8)	-425(6)	965(96)	718(80)	976(70)	417(85)	-252(70)	-56(57)
C(12)	3447(9)	793(9)	31(9)	752(96)	733(91)	1563(**)	259(80)	-351(80)	208(73)
C(13)	3559(10)	1507(10)	753(9)	852(99)	699(90)	1538(**)	380(81)	253(79)	336(73)
C(14)	4590(10)	2331(7)	1066(6)	735(76)	609(72)	955(63)	328(69)	202(61)	134(52)
3R(3)	3333	6667	5181(1)	1499(12)	1499(12)	471(9)	749(6)	0	0
C(15)	3333	6667	3697(8)	598(65)	598(65)	459(77)	299(32)	0	0
C(16)	2210(6)	5709(6)	3365(6)	584(69)	601(67)	585(52)	322(57)	141(50)	201(50)
C(17)	2129(7)	5337(8)	2588(6)	563(70)	798(72)	680(54)	366(63)	-64(46)	-58(48)
C(18)	1098(10)	4226(8)	2247(6)	621(75)	822(80)	1050(69)	349(73)	-160(64)	-4(55)
C(19)	1551(9)	4081(8)	2692(9)	662(85)	675(84)	1485(98)	257(71)	-194(76)	181(70)
C(20)	2161(9)	4726(9)	3461(8)	807(89)	684(89)	1226(87)	285(76)	300(70)	203(64)
C(21)	1227(10)	5560(7)	3802(5)	831(79)	531(67)	854(60)	260(65)	79(60)	-56(50)

Tableau 10 : Coordonnées et facteurs d'agitation thermique
des atomes d'hydrogène ($\times 10^4$)

Les facteurs d'agitation thermique isotrope sont de la forme :

$$T = \exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2) ; U (\text{\AA}^2).$$

Atome	x	y	z	U
H(3)	1374(37)	2061(37)	2207(28)	777(163)
H(4)	3135(39)	3313(40)	2868(32)	925(184)
H(5)	4027(35)	2854(36)	3964(28)	733(157)
H(6)	3062(46)	1016(43)	4740(34)	1138(199)
H(7)	1325(32)	-217(32)	4103(24)	511(132)
H(10)	6088(32)	1751(30)	-366(23)	454(125)
H(11)	4369(40)	409(40)	-975(31)	936(180)
H(12)	2783(40)	312(40)	-203(32)	968(183)
H(13)	3012(47)	1507(47)	1078(35)	1286(206)
H(14)	4651(39)	2855(38)	1598(29)	890(179)
H(17)	2753(39)	5129(36)	2292(28)	802(157)
H(18)	1120(42)	3743(44)	1668(33)	1167(201)
H(19)	-475(41)	3584(42)	2475(35)	1091(198)
H(20)	-436(46)	4688(49)	3844(35)	1387(224)
H(21)	1323(32)	6099(31)	4334(25)	495(136)



Figures 4 et 5 : Structure cristalline du bromotriphénylméthane

Tableau 1 : Distances interatomiques avec leurs déviations standards estimées (Å)

Molécule I	Molécule II		Molécule III		$\bar{r}$	σ'_m	σ_m
C(1)-Br(1)	2.031(10)	C(8)-Br(2)	2.016(10)	C(15)-Br(3)	2.002(11)		
C(1)-C(2)	1.531(7)	C(8)-C(9)	1.526(7)	C(15)-C(16)	1.530(7)	1.529	4 2
C(2)-C(3)	1.393(13)	C(9)-C(14)	1.391(17)	C(16)-C(21)	1.408(16)	1.397	8 5
C(3)-C(4)	1.393(12)	C(13)-C(14)	1.383(14)	C(20)-C(21)	1.381(13)	1.386	7 4
C(4)-C(5)	1.386(16)	C(12)-C(13)	1.345(19)	C(19)-C(20)	1.347(17)	1.360	10 14
C(5)-C(6)	1.349(14)	C(11)-C(12)	1.381(20)	C(18)-C(19)	1.364(18)	1.361	10 9
C(6)-C(7)	1.382(11)	C(10)-C(11)	1.390(13)	C(17)-C(18)	1.388(12)	1.386	7 3
C(2)-C(7)	1.375(13)	C(9)-C(10)	1.366(13)	C(16)-C(17)	1.371(13)	1.371	7 3
C(3)-H(3)	1.01(5)	C(14)-H(14)	1.00(5)	C(21)-H(21)	1.00(4)	1.00	3 0
C(4)-H(4)	0.90(5)	C(13)-H(13)	0.88(7)	C(20)-H(20)	1.02(7)	0.93	3 4
C(5)-H(5)	0.92(5)	C(12)-H(12)	0.89(4)	C(19)-H(19)	0.85(4)	0.89	2 2
C(6)-H(6)	1.02(6)	C(11)-H(11)	0.98(5)	C(18)-H(18)	1.04(6)	1.01	3 2
C(7)-H(7)	0.95(4)	C(10)-H(10)	0.96(5)	C(17)-H(17)	0.91(6)	0.94	3 1

(Liaisons C-C : σ'_m et $\sigma_m \times 10^3$)

(Liaisons C-H : σ'_m et $\sigma_m \times 10^2$)

Tableau 12 : Angles de liaisons avec leurs déviations standards estimées (°)

Molécule I	Molécule II	Molécule III	$\bar{\theta}$	σ'_m	σ_m
Br (1) - C (1) - C (2)	106.3 (4)	Br (2) - C (8) - C (9)	106.2 (5)		
C (2) - C (1) - C (2)	112.4 (5)	C (9) - C (8) - C (9)	112.6 (5)		
C (1) - C (2) - C (3)	119.7 (8)	C (8) - C (9) - C (14)	118.8 (7)	119.5	4 4
C (1) - C (2) - C (7)	121.7 (7)	C (8) - C (9) - C (10)	121.4 (8)	121.5	4 1
C (3) - C (2) - C (7)	118.5 (7)	C (10) - C (9) - C (14)	119.6 (7)	118.8	4 4
C (2) - C (3) - C (4)	119.3 (9)	C (9) - C (14) - C (13)	118.7 (10)	119.2	5 2
C (3) - C (4) - C (5)	121.2 (8)	C (12) - C (13) - C (14)	121.5 (13)	121.2	6 1
C (4) - C (5) - C (6)	118.5 (8)	C (11) - C (12) - C (13)	120.6 (10)	120.3 (9)	119.7 55 77 31
C (5) - C (6) - C (7)	121.4 (10)	C (10) - C (11) - C (12)	118.6 (10)	120.2 (9)	120.0 6 8
C (2) - C (7) - C (6)	121.0 (8)	C (9) - C (10) - C (11)	121.0 (10)	120.8	5 2
C (2) - C (3) - H (3)	118 (2)	C (9) - C (14) - H (14)	121 (3)	117	1 1
C (4) - C (3) - H (3)	123 (2)	C (13) - C (14) - H (14)	120 (3)	123	2 1
C (3) - C (4) - H (4)	118 (4)	C (14) - C (13) - H (13)	113 (3)	114	2 2
C (5) - C (4) - H (4)	121 (3)	C (12) - C (13) - H (13)	126 (3)	125	2 2
C (4) - C (5) - H (5)	114 (3)	C (13) - C (12) - H (12)	121 (4)	117	2 2
C (6) - C (5) - H (5)	128 (3)	C (11) - C (12) - H (12)	119 (4)	123	2 3
C (5) - C (6) - H (6)	122 (3)	C (12) - C (11) - H (11)	126 (3)	124	2 1
C (7) - C (6) - H (6)	116 (3)	C (10) - C (11) - H (11)	115 (3)	116	2 0
C (2) - C (7) - H (7)	121 (3)	C (9) - C (10) - H (10)	123 (2)	122	1 1
C (6) - C (7) - H (7)	118 (3)	C (11) - C (10) - H (10)	116 (2)	118	1 1

(Angles C-C-C : σ'_m et σ_m x10)

Tableau 13 : Plans

Equations des plans : $P x + Q y + R z = S$
 x, y, z en coordonnées cristallographiques. σ_{Δ} , déviation standard
des atomes par rapport au meilleur plan ($\text{\AA}$).

Plan	P	Q	R	S	σ_{Δ}
1	-8.559	7.885	9.847	2.683	0.0054
2	-5.171	10.165	-9.221	-0.998	0.0091
3	-5.657	10.680	-8.652	1.941	0.0090
4	-9.110	13.685	0.	0.	-
5	-10.730	13.062	0.	-2.799	-
6	-11.000	12.906	0.	4.937	-

Déviations du plan

plan 1		plan 2		plan 3		
C(1)	0.076	C(8)	0.065	C(15)	0.095	C_c
C(2)	-0.005*	C(9)	-0.007*	C(16)	-0.005*	C_i
C(3)	0.002*	C(14)	0.011*	C(21)	0.013*	$C_{o,p}$
C(4)	0.004*	C(13)	-0.004*	C(20)	-0.011*	$C_{m,p}$
C(5)	-0.008*	C(12)	-0.007*	C(19)	0.001*	C_p
C(6)	0.005*	C(11)	0.012*	C(18)	0.007*	$C_{m,d}$
C(7)	0.002*	C(10)	-0.005*	C(17)	-0.005*	$C_{o,d}$
H(3)	-0.061	H(14)	0.023	H(21)	0.074	
H(4)	0.069	H(13)	-0.021	H(20)	-0.014	
H(5)	0.024	H(12)	0.063	H(19)	0.014	
H(6)	0.165	H(11)	0.053	H(18)	-0.021	
H(7)	0.052	H(10)	-0.033	H(17)	-0.004	

Br(1)	- *	Br(2)	- *	Br(3)	- *	Br
C(1)	- *	C(8)	- *	C(15)	- *	C_c
C(2)	- *	C(9)	- *	C(16)	- *	C_i
C(5)	0.099	C(12)	0.136	C(19)	0.159	C_p

(* , atomes inclus dans le calcul du meilleur plan)

Angles entre les plans

1 / 4	51.12°	2 / 5	46.64°	3 / 6	43.95°
1 / 1'	72.54°	2 / 2'	78.38°	3 / 3'	83.24°

(' , rotation de 120° autour de l'axe ternaire)

Tableau 14 : Distances intramoléculaires non-liantes

avec leurs déviations standards estimées (Å)

			éq. $t_x t_y t_z$	
C...Br	C(3)...Br(1)	3.197(8)		C _{o,p} ...Br
	C(14)...Br(2)	3.120(11)		
	C(21)...Br(3)	3.151(10)		
H...Br	H(3)...Br(1)	2.82(4)		H _{o,p} ...Br
	H(14)...Br(2)	2.79(5)		
	H(21)...Br(3)	2.75(4)		
C...C	C(2)...C(7)	2.868(13)	2 0 0 0	C _i ...C _{o,d}
	C(9)...C(10)	2.867(12)	3 1 1 0	
	C(16)...C(17)	2.861(12)	3 0 1 0	
	C(2)...C(3)	3.125(13)	3 0 0 0	C _i ...C _{o,p}
	C(9)...C(14)	3.139(15)	2 1 0 0	
	C(16)...C(21)	3.192(14)	2 1 1 0	
	C(3)...C(7)	3.147(13)	2 0 0 0	C _{o,p} ...C _{o,d}
	C(14)...C(10)	3.236(11)	3 1 1 0	
	C(21)...C(17)	3.316(11)	3 0 1 0	
C...H	C(2)...H(7)	2.47(4)	2 0 0 0	C _i ...H _{o,d}
	C(9)...H(10)	2.43(4)	3 1 1 0	
	C(16)...H(17)	2.50(5)	3 0 1 0	
	C(3)...H(7)	2.67(4)	2 0 0 0	C _{o,p} ...H _{o,d}
	C(14)...H(10)	2.74(3)	3 1 1 0	
	C(21)...H(17)	2.91(4)	3 0 1 0	

La notation éq., t_x , t_y , t_z désigne la position équivalente et les translations unitaires appliquées au second atome de la liste.

Tableau 15 : Distances intermoléculaires non-liantes

avec leurs déviations standards estimées (Å)

			éq.	t_x	t_y	t_z
Br...Br	Br(1)...Br(1)	3.496(2)	4	0	0	0
	Br(2)...Br(3)	3.203(2)	4	1	1	1
C...H	C(3)...H(3)	3.05(6)	1	0	0	0
	C(4)...H(13)	3.19(6)	1	0	0	0
	C(4)...H(14)	3.13(5)	1	0	0	0
	C(6)...H(7)	2.96(3)	6	0	0	1
	C(7)...H(7)	3.08(4)	6	0	0	1
	C(10)...H(17)	3.20(4)	5	0	0	0
	C(11)...H(17)	3.11(3)	5	0	0	0
	C(12)...H(18)	3.20(5)	3	0	0	0
	C(13)...H(12)	2.95(5)	6	0	0	0
	C(13)...H(19)	2.99(5)	3	0	0	0
	C(14)...H(19)	2.99(5)	3	0	0	0
	C(18)...H(10)	3.07(3)	5	0	1	0
	C(20)...H(4)	3.11(6)	3	0	1	0
	C(21)...H(4)	3.11(5)	3	0	1	0
H...C	H(4)...C(20)	3.11(4)	2	1	1	0
	H(4)...C(21)	3.11(5)	2	1	1	0
	H(7)...C(6)	2.96(4)	5	0	0	1
	H(7)...C(7)	3.08(3)	5	0	0	1
	H(10)...C(18)	3.07(4)	6	1	0	0
	H(12)...C(13)	2.95(5)	5	0	0	0
	H(17)...C(10)	3.20(4)	6	0	0	0
	H(17)...C(11)	3.11(5)	6	0	0	0
	H(18)...C(12)	3.20(5)	2	0	0	0
	H(19)...C(13)	2.99(5)	2	0	0	0
	H(19)...C(14)	2.99(5)	2	0	0	0
H...H	H(3)...H(18)	2.64	1	0	0	0
	H(5)...H(20)	2.48(4)	2	1	1	0
	H(12)...H(13)	2.54(5)	5	0	0	0
	H(13)...H(12)	2.54(5)	6	0	0	0

Distances intermoléculaires (suite)

			éq. $t_x t_y t_z$
H...H	H(20)...H(5)	2.48(9)	3 0 1 0
	H(20)...H(21)	2.72(6)	6 0 1 1
	H(21)...H(20)	2.72(6)	6 0 1 1

Seuls les contacts Br...Br < 4.0 Å, C...H et H...C < 3.20 Å, et H...H < 2.8 Å ont été pris en considération. La notation éq., t_x , t_y , t_z désigne la position équivalente et les translations unitaires appliquées au second atome de la liste.

Géométrie moléculaire

Les trois molécules indépendantes de bromotriphénylméthane présentent une conformation en hélice, de symétrie C_3 . Elles ne sont pas absolument identiques, mais diffèrent par la géométrie du carbone central et la torsion des phényles (Tab. 11, 12 et 13).

Cycles aromatiques

Les trois cycles aromatiques indépendants présentent une géométrie comparable. La longueur moyenne de la liaison C(ar)-C(ar) mesure 1.379 Å, une valeur quasiment égale à celle relevée sur le chlorotriphénylméthane; les déviations standards valent : $\sigma_m = 0.004$ Å et $\sigma'_m = 0.003$ Å. Les liaisons C(ar)-H, 0.949 Å, $\sigma_m = 0.008$ Å et $\sigma'_m = 0.012$ Å, sont un peu plus courtes que sur le dérivé chloré, mais avec des écarts types plus importants. La similitude entre les deux dérivés s'étend également aux variations des longueurs de liaison et des angles valentiels, y compris ceux des hydrogènes, par rapport à la géométrie "normale" du cycle aromatique. La seule différence notable se situe sur le carbone ipso, où l'angle endocyclique, 118.8°, excède de 1° celui du chlorure et où les angles exocycliques diffèrent entre eux (Tab. 12).

Carbone central

La géométrie du carbone central n'apparaît pas touchée par le remplacement du chlore par le brome.

Le carbone central se situe au-dessus du plan des cycles aromatiques, la liaison C-Br pointant au-dessous. L'écart est légèrement plus faible que sur le chlorure. Il correspond à une rotation moindre des phényles autour de la charnière située dans le plan des cycles, perpendiculairement à la liaison C_c-C_i par C_i . Le mouvement apparent des noyaux se complique par une rotation autour d'un axe perpendiculaire au plan du cycle par C_i , rotation qui incline le phényle en direction du brome; l'angle exocyclique le plus proche du brome sur le carbone ipso est plus petit que l'angle exocyclique le plus éloigné. (Tab. 12).

Liaison C-Br

La liaison C-Br jouit de caractéristiques analogues à la liaison C-Cl. Elle mesure respectivement 2.031, 2.016 et 2.002 Å sur les molécules I, II et III; la première et la dernière valeur peuvent être différentes entre elles, selon le test indiqué dans (29). En outre, on note que le rapport des longueurs de liaison va dans le même sens que sur les molécules de chlorure, la liaison la plus longue se trouve sur la molécule I et la plus courte sur la molécule III. Les trois liaisons C-Br sont plus longues que les liaisons $C(sp^3)$ -Br habituelles, 1.97 Å (Voir chap. 3). Toutefois, des liaisons C-Br de plus de 2.0 Å ne sont pas rares. Gopalakrishna, Cooper et Norton (30) ont étudié neuf composés admettant des liaisons C-Br de cet ordre de grandeur; souvent le mouvement thermique sur le brome est élevé (31). Comme pour la liaison C-Cl, une corrélation existe entre la longueur de la liaison C-Br et les angles valentiels C-C-Br (Chap. 3). Elle rend compte de liaisons C-Br de 2.00 Å associées à des angles valentiels C-C-Br de 106° .

Torsion des phényles et contacts intramoléculaires

La torsion des phényles sur les trois molécules de bromotriphénylméthane est sensiblement plus grande que sur les molécules de chlorure correspondantes; les écarts sont de 0.4, 0.2 et 0.9° , respectivement. Mais par suite de deux flexions sur le carbone ipso, l'une qui élève le cycle et l'autre qui le fait pencher

vers le brome, contre une seule flexion plus ample sur les molécules de chlorure, les contacts intramoléculaires $C \cdots C$ et $H \cdots H$ sont identiques sur les deux dérivés; la différence moyenne n'excède pas $0.02 \text{ \AA}$. (Tab. 13 et 14).

Empilement moléculaire

L'empilement moléculaire du bromotriphénylméthane suit les mêmes lois que celui du chlorotriphénylméthane, à la seule différence près que les liaisons $C-Br$ étant plus longues que les liaisons $C-Cl$, les molécules se trouvent plus éloignées les unes des autres. Pour cette raison, il y a peu de contacts $C \cdots H$ et $H \cdots H$ dans les limites des distances de van der Waals habituelles (Tab. 15).

Contacts intermoléculaires $Br \cdots Br$ courts

La structure cristalline du bromotriphénylméthane se caractérise par deux contacts $Br \cdots Br$ intermoléculaires distincts dans un enchaînement $C-Br \cdots Br-C$ linéaire. Tous deux sont bien plus courts que la somme des rayons de van der Waals normaux, $3.70 \text{ \AA}$, indiquée pour des bromes liés à des carbones tertiaires (26). Le premier mesure $3.496 \text{ \AA}$ et le second $3.203 \text{ \AA}$; le rapprochement est de $0.20 \text{ \AA}$ pour l'un et de $0.50 \text{ \AA}$ pour l'autre. Une séparation de $3.203 \text{ \AA}$ représente une distance intermédiaire entre la longueur de la liaison $Br-Br$ de la molécule de brome, $2.28 \text{ \AA}$, et le contact de van der Waals normal $Br \cdots Br$, $3.70 \text{ \AA}$. Plus encore que pour le chlorure, cette constatation pourrait accréditer l'hypothèse d'un état intermédiaire figé vers la formation d'une molécule d'halogène et de deux radicaux triphénylméthyles. Cependant, pour des raisons identiques à celles évoquées dans le cas du chlorotriphénylméthane, une telle situation ne semble pas être vérifiée. L'interprétation des contacts $Br \cdots Br$ étroits comme résultant de la compression des halogènes par les forces intermoléculaires est plausible. En outre, les contacts $Br \cdots Br$ et $Cl \cdots Cl$ sont de dimension semblables, mais relativement au rayons de van der Waals, 1.85 contre $1.77 \text{ \AA}$ (26), les premiers représentent une interaction plus forte. Elle résulte de l'empile-

lement moléculaire : les liaisons C-Br plus longues que C-Cl forcent la partie hydrocarbonée des molécules de s'éloigner et les forces de cohésion s'y opposent. Une étude de l'empilement moléculaire du bromotriphénylméthane par la méthode des potentiels atome-atome devrait vérifier l'équilibre des forces intermoléculaires, essentiellement répulsives au niveau des contacts Br...Br courts et attractive pour la majorité des autres interactions. Toutefois, la paramétrisation correcte du potentiel d'interaction Br...Br pour des calculs d'empilement fait défaut. Un calcul recourant au potentiel Br...Br utilisé dans les calculs de conformation moléculaire donne des indications particulièrement intéressantes sur les forces intermoléculaires. Les résultats font l'objet du chapitre 2.

Cavité autour des bromes

L'environnement des bromes ressemble en tous points à celui des chlores dans la structure isomorphe. Toutes les interactions Br...H intermoléculaires sont supérieures à la distances de van der Waals normale, $2.85 \text{ \AA}$ (26). Autour de la paire Br(1)...Br(1), on relève les contacts Br(1)...H(13) de $3.646 \text{ \AA}$ et H(12)...Br(1) (4 000) de $3.964 \text{ \AA}$ et autour de la paire Br(2)...Br(3), les contacts Br(2)...H(19) de $3.820 \text{ \AA}$ et Br(3)...H(5) de $3.585 \text{ \AA}$.

CHAPITRE 2

ANALYSE DE L'EMPILEMENT MOLECULAIRE

DU CHLOROTRIPHENYLMETHANE ET DU BROMOTRIPHENYLMETHANE

INTRODUCTION

Dans le cristal, l'empilement moléculaire du chlorotriphénylméthane et du bromotriphénylméthane est caractérisé par des distances de contact intermoléculaire halogène-halogène considérablement inférieures à la somme des rayons de van der Waals normaux.

Décrire la nature de l'interaction $X \cdots X$ intermoléculaire constitue le point critique du présent travail.

Emettre une hypothèse qu'il existe parmi les forces intermoléculaires une résultante attractive forçant les halogènes à s'approcher en deçà de la distance de van der Waals habituelle exige une méthode théorique convenable pour le calcul de l'empilement moléculaire cristallin, convenable signifiant qu'elle soit capable de reproduire avec exactitude l'observation expérimentale. A ce stade, déjà, on pressent des difficultés sérieuses. En effet, bien que la mécanique quantique propose les équations appropriées au calcul de l'interaction moléculaire, on sait les simplifications et plus encore les limitations qui accompagnent son application pratique. En adoptant un modèle simple, la méthode des potentiels d'interaction atome-atome représente le seul moyen actuel d'étudier un empilement moléculaire. Cependant, si les concepts restent élémentaires en apparence, ils recouvrent un certain nombre d'approximations dont la portée est souvent malaisée à estimer, mais qu'il vaudra

la peine de discuter en relation avec les résultats de la présente étude.

PARTIE THEORIQUE

Nature des forces intermoléculaires

Les forces intermoléculaires déterminent la structure cristalline (1,2,3). Leur description recourt à un certain nombre de concepts, essentiellement empiriques, qu'il est utile de rappeler.

Deux observations fondamentales cernent la description des forces intermoléculaires : les molécules éloignées s'attirent (les liquides et les solides existent) et les molécules très proches se repoussent (les densités restent finies). En conséquence, l'énergie potentielle mutuelle U d'une paire de molécules est négative pour des distances intermoléculaires grandes et positive pour des distances intermoléculaires courtes.

Les forces prépondérantes entre molécules ont une origine électrique. Buckingham et Utting (1) établissent la classification suivante :

Classification des énergies d'interaction intermoléculaire

Type	domaine	contribution	additivité
Electrostatique	$r >$	$\pm$	additive
Induction	$r >$	-	non-additive
Dispersion	$r >$	-	additive
Résonance	$r >$	$\pm$	non-additive
Recouvrement	$r <$	$\pm$	non-additive
Magnétique	$r >$	$\pm$	(faible)

Chaque composante de l'énergie d'interaction moléculaire peut être classée comme interaction à grande distance ($r >$) ou à courte distance ($r <$), sa contribution est soit attractive (U négative, ou plus précisément $\partial U / \partial r$ positive) soit répulsive (U positive, ou $\partial U / \partial r$ négative), additive ou non-additive selon

que l'interaction de trois atomes ou molécules, ou davantage, se déduit de la somme des interactions de toutes les composantes prises deux à deux ou inclut les interactions simultanées de trois, ou plus, composantes, comme c'est le cas pour les interactions dipolaires et de charges polarisables. Les énergies électrostatique, d'induction et de dispersion s'expriment toutes en termes de propriétés électriques des molécules libres. C'est pourquoi une connaissance détaillée de la distribution des charges et des polarisabilités est essentielle à la compréhension des forces intermoléculaires à grande distance. Lorsque les molécules sont proches, leur répulsion naît du recouvrement des nuages électroniques.

Théorie de l'interaction intermoléculaire

En principe, il n'existe pas de restrictions quant à l'application de la mécanique quantique au calcul de l'interaction intermoléculaire. L'énergie d'interaction de deux molécules sera la différence entre l'énergie de la paire et l'énergie des molécules isolées. A ce stade, des difficultés surgissent car il s'agit de calculer une petite différence entre deux quantités importantes, et, au niveau des approximations nécessaires pour rendre la mécanique quantique accessible, cela revient à estimer une différence entre deux valeurs du même ordre de grandeur que l'incertitude sur ces dernières (4).

Les interactions à grande distance sont évaluées dans l'approximation d'un recouvrement des fonctions d'onde moléculaires si faible que l'échange électronique est négligeable (1).

Dans ce cas, la résolution de l'équation de Schrödinger fait appel à un Hamiltonien qui se compose de la somme des deux Hamiltoniens des molécules isolées, auquel s'ajoute l'interaction coulombienne de toutes les charges de la première molécule avec celles de la seconde, $H_1 + H_2 + V$. V est traité comme une perturbation et se construit le plus souvent en sommant les interactions mono- et multipolaires responsables des énergies électrostatique, d'induction et de dispersion.

Pour des interactions intermoléculaires à courte distance,

lorsque les nuages électroniques se recouvrent, il est nécessaire de tenir compte de l'échange d'électrons entre les molécules. L'énergie de recouvrement peut être positive ou, en général, négative, mais pour de très petites séparations la répulsion se produit toujours. Cependant, les difficultés de calcul sont telles (en particulier l'estimation de l'énergie de corrélation électronique) que seuls des systèmes restreints sont étudiés avec précision (37). Ces sérieuses limitations ont conduit à l'utilisation d'une technique basée sur des modèles simplifiés pour exprimer les potentiels d'interaction non-liante.

Application aux structures cristallines

Les interactions inter- et intramoléculaires se reflètent dans la structure cristalline par diverses propriétés : dimension et structure de la maille, énergie de sublimation, compressibilité, capacité calorifique, constantes élastiques et vibration de la maille.

Le calcul des propriétés cristallines nécessitent plusieurs simplifications des phénomènes :

- l'interaction intermoléculaire est décrite par des fonctions de potentiel non-liant qui représente l'attraction à grande distance et la répulsion à courte distance (5),
- l'énergie d'interaction est la somme des énergies d'interaction par paire atome-atome le plus souvent, mais des interactions liaison-liaison ou atome-liaison sont parfois à considérer (8). Interaction est pris dans un sens large, c'est-à-dire que les deux entités ne sont pas obligatoirement en contact direct,
- l'interaction atome-atome est isotrope (5),
- le cristal est composé de molécules rigides ou comportant plusieurs parties rigides,
- l'énergie de la maille est évaluée en sommant les contributions intermoléculaires tout en cherchant à minimiser sa valeur par rapport aux paramètres structuraux : constantes de la maille, rotations et translations moléculaires, sous-rotations des parties rigides entre elles (5),

- on se libère des complications vibratoires en considérant un cristal hypothétique dépourvu de vibrations à la température du zéro absolu (6).

Diverses formulations analytiques des fonctions de potentiel d'interaction non-liante ont été proposées, Celle utilisée dans le programme choisi pour la présente étude est de la forme générale suivante :

$$E = -A r^{-6} + B \exp(-C r) + q q' r^{-1}$$

r	distance interatomique non-liante intermoléculaire
$-A r^{-6}$	partie attractive
$B \exp(-C r)$	partie répulsive
$q q' r^{-1}$	partie coulombienne

La forme du potentiel attractif en r^{-6} résulte de la dispersion de London, la théorie prévoit d'autres termes en r^{-8} , r^{-10} , etc., plus faibles qui sont négligés. La forme du potentiel répulsif en $\exp(-C r)$ qui domine à courte distance présente un certain rapport avec la variation du recouvrement en fonction de la séparation internucléaire. Le potentiel coulombien, exprimé par l'interaction monopolaire de charges ponctuelles portées par les atomes, est parfois considérée comme négligeable ou implicitement contenu dans les termes précédents.

Analyse de l'empilement moléculaire : programme PCK6 (5,6)

L'énergie de la maille est approximée par la somme :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{jkm} \left[B_{\alpha\beta} \exp(-C_{\alpha\beta} r_{jkm}) - A_{\alpha\beta} r_{jkm}^{-6} + q_{\alpha} q_{\beta} r_{jkm}^{-1} \right]$$

(Pour une explication des symboles, se référer au paragraphe suivant).

Si la molécule permet des rotations internes aux groupes rigides qui la composent, l'énergie de contrainte intramoléculaire est calculée au moyen des potentiels non-liants. On lui ajoute une énergie de conjugaison évaluée par $E_c = E_c^0 \cos^2 \psi$.

Accélération de la convergence

L'application d'une technique d'accélération de la convergence accroît la rapidité des calculs (7). Elle agit sur les fonctions de potentiel attractif et coulombien en rendant négligeable l'énergie d'interaction pour des distances supérieures à un rayon limite de l'ordre de 5 à 8 Å, mais elle nécessite l'introduction de deux nouveaux paramètres K_6 et K_1 agissant respectivement sur le terme attractif et sur le terme coulombien. L'énergie attractive et l'énergie coulombienne sont corrigées par des sommes, sur les atomes de l'unité asymétrique, contenant $A_{\alpha\alpha}$, $A_{\alpha\alpha}^{1/2}$ et q_{α}^2 (5). Plus précisément, la dérivation théorique de l'équation avec l'accélération de la convergence introduit, en plus des sommes correctrices, une sommation dans l'espace réciproque. En ajustant le rayon limite et les constantes K_6 et K_1 , cette sommation ne représente qu'une fraction négligeable de l'énergie totale (5,7).

Calcul de l'énergie réticulaire

L'énergie de la maille, calculée en appliquant l'accélération de la convergence, s'écrit :

$$E_O = E_6 + E_1 + E_R + E_{6s} + E_{1s} + E_{Rs} + E_C + S_6 + S_1$$

E_6, E_1, E_R	forment les termes attractif, coulombien et répulsif de l'énergie intermoléculaire,
E_{6s}, E_{1s}, E_{Rs}	composent les termes correspondants de l'énergie de contrainte intramoléculaire,
E_C	mesure l'énergie de conjugaison,
S_6, S_1	constituent des corrections dites intramoléculaires sommes des différences entre l'énergie d'interaction atome-atome calculée avec et sans l'accélération de la convergence.

Ces termes se décomposent de la manière suivante :

$$E_6 = \left[\sum_m \sum_{j=1}^{NA} \sum_{i=j}^{NA} A_{ij} r_{ijm}^{-6} (1 + a_6^2 + \frac{1}{2} a_6^4) \exp(-a_6^2) \right] + \frac{\pi^3}{12} K_6^6 \cdot \sum_{k=1}^{NA} A_{kk} - \frac{\pi^3}{6V} K_6^3 \cdot \left(\sum_{k=1}^{NA} A_{kk}^{1/2} \right)^2 Z$$

$$E_1 = \left[\sum_m \sum_{j=1}^{NA} \sum_{i=j}^{NA} q_i \cdot q_j r_{ijm}^{-1} \operatorname{erfc}(a_1) \right] - K_1 \cdot \sum_{k=1}^{NA} q_k^2$$

$$E_R = \sum_m \sum_{j=1}^{NA} \sum_{i=j}^{NA} B_{ij} \exp(-C_{ij} r_{ijm})$$

$$E_{6s} = \sum_{j=1}^{NA} \sum_{i=j}^{NA} -A_{ij} r_{ij}^{-6} (1 + a_6^2 + \frac{1}{2} a_6^4) \exp(-a_6^2)$$

$$E_{1s} = \sum_{j=1}^{NA} \sum_{i=j}^{NA} q_i q_j r_{ij}^{-1} \operatorname{erfc}(a_1)$$

$$E_{Rs} = \sum_{j=1}^{NA} \sum_{i=j}^{NA} B_{ij} \exp(-C_{ij} r_{ij})$$

$$E_c = \sum_n E_c^0 \cos^2 \psi$$

$$S_6 = \sum_{j=1}^{NA-1} \sum_{k=j+1}^{NA} A_{jk} r_{jk}^{-6} (1 - (1 + a_6^2 + \frac{1}{2} a_6^4) \exp(-a_6^2))$$

$$S_1 = \sum_{j=1}^{NA-1} \sum_{k=j+1}^{NA} q_j q_k r_{jk}^{-1} (1 - \operatorname{erfc}(a_1))$$

$$a_6^2 = \pi K_6^2 r_{ij}^2 \quad a_1 = \pi^{1/2} K_1 r_{ij} \quad \operatorname{erfc}(a_1) = \int_{a_1}^{\infty} \exp(-t^2) dt$$

NA : nombre d'atomes dans une unité asymétrique

Z : nombre d'unités asymétriques par maille

V : volume de la maille

K₆ : constante de convergence agissant sur le terme attractif

K₁ : constante de convergence agissant sur le terme coulombien.

- r : distance intermoléculaire entre deux atomes de type α et β (type implicitement contenu dans i , j ou k)
- E_6, E_1, E_R : la sommation porte sur toutes les interactions intermoléculaires, interactions entre les molécules de l'unité asymétrique comprises,
 i : sur tous les atomes de l'unité asymétrique
 j : sur les atomes de toutes les molécules entourant chaque molécule de l'unité asymétrique,
 m : translations unitaires et positions équivalentes qui génèrent l'entourage de l'unité asymétrique,
- E_{6s}, E_{1s}, E_{Rs} : la sommation porte sur les interactions intramoléculaires dans l'unité asymétrique,
 i et j : appartiennent à deux groupes rigides mobiles différents, étant exclus les atomes formant une liaison autour de laquelle se fait une torsion,
- E_c : la sommation porte sur toutes les sous-rotations dans l'unité asymétrique,
- S_6, S_1 : la sommation porte sur les interactions intramoléculaires dans l'unité asymétrique,
 j et k : appartiennent au même groupe rigide mobile ou aux atomes d'une liaison autour de laquelle se fait une torsion.
- Domaine de sommation : $E_6, E_1, E_R, E_{6s}, E_{1s}, E_{Rs}$: $r_{ij} \leq r_{\text{limite}}$
 si $i = j$, l'énergie est divisée par 2.
- S_6, S_1 : tous les vecteurs intramoléculaires sont considérés.

En outre, il est utile de définir :

$E_o^{\min}$: la plus basse des énergies réticulaires calculées,

E_6^* : sommation attractive intermoléculaire ($= E_6 - C_6^6 + C_6^3$)

E_1^* : sommation coulombienne intermoléculaire ($= E_1 - C_1$)

$$C_6^6 = \frac{\pi^3}{12} K_6^6 \sum_{k=1}^{NA} A_{kk} \quad C_6^3 = \frac{\pi^3}{6 V} K_6^3 \left(\sum_{k=1}^{NA} A_{kk}^{1/2} \right)^2$$

$$C_1 = K_1 \sum_{k=1}^{NA} q_k^2$$

DESCRIPTION DES CALCULS

Le chlorotriphénylméthane et le bromotriphénylméthane cristallisent, à température ambiante, dans des mailles hexagonales isomorphes du groupe spatial $P\bar{3}$. La maille contient trois molécules indépendantes en positions particulières sur les axes ternaires (Fig. 1). Il en découle que l'unité asymétrique se compose, pour chaque molécule, de l'halogène et du carbone central situés sur l'axe ternaire et du phényle lié. Le programme pour le calcul de l'empilement moléculaire PCK6 ne reconnaît pas les positions particulières en ce sens qu'il traiterait les trois phényles relatés par un axe d'ordre 3 comme formant trois molécules séparées. C'est pourquoi, il est nécessaire de convertir la maille hexagonale en une maille triclinique centrosymétrique $P\bar{1}$ de même dimensions, où figurent implicitement tous les éléments de symétrie du groupe d'espace $P\bar{3}$. La nouvelle unité asymétrique est donc formée de trois molécules d'halogénotriphénylméthane. On appelle molécules I, II, III, les molécules placées sur les "axes ternaires" parallèles à $[0\ 0\ 1]$ passant par l'origine, $2/3, 1/3, 0$ et $1/3, 2/3, 0$, respectivement nommés axes i, ii, iii. Les molécules se trouvant sur l'axe i forment des paires d'énantiomères relatés par des centres de symétrie, tandis que les molé-

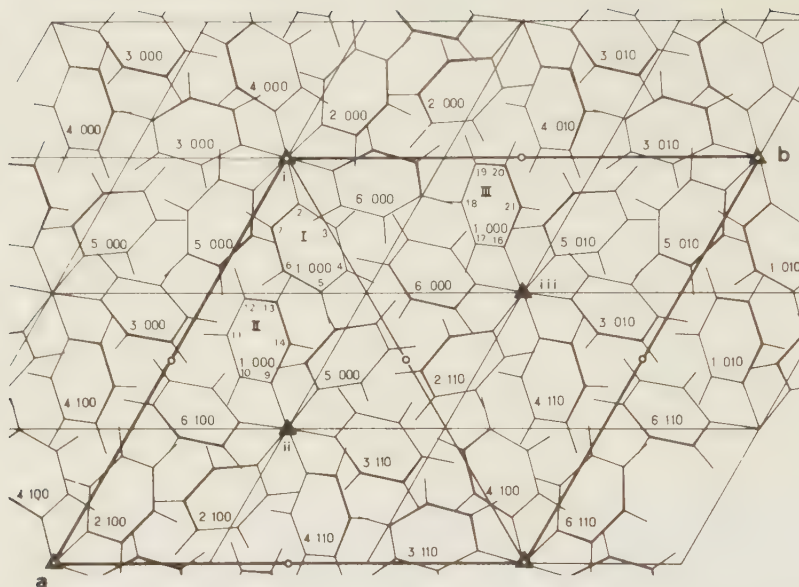


Figure 1 : Projection de la structure cristalline selon l'axe c
(Les positions équivalentes et les translations unitaires indiquées se réfèrent à la maille hexagonale).

cules situées sur l'axe ii (respectivement iii), c'est-à-dire la molécule II et l'énantiomère de la molécule III relaté par le centre d'inversion en $1/2, 1/2, 1/2$, (respectivement la molécule III et l'énantiomère de la molécule II), constituent des paires presque énantiomères, approximativement disposées de part et d'autre d'un pseudo-centre de symétrie.

Paramètres optimisés

Dans les conditions énumérées auparavant, les paramètres structuraux à optimiser sont :

- la maille, $a = b, c$,
- les translations t des molécules le long des axes i, ii et iii,
- les rotations R des molécules autour des axes i, ii et iii,
- les sous-rotations T des phényles autour de leur liaison

sur le carbone central. (L'angle de torsion est défini par les atomes suivants : halogène-carbone central-carbone ipso-carbone ortho le plus proche de l'halogène).

Remarque : les paramètres réticulaires et les coordonnées atomiques de départ sont ceux déterminés expérimentalement. Les variations relevées après optimisation se rapportent à ces valeurs (Tab. 3). Le mouvement thermique n'est pas considéré.

Fonctions de potentiel

Le tableau 1 présente les divers coefficients A, B, C considérés ainsi que les coordonnées du minimum énergétique d^0 et E^0 des fonctions de potentiel.

Tableau 1 : Coefficients des fonctions de potentiel atome-atome

	A	B	C	d^0	E^0	Réf.
C...C	449.33	71463.	3.60	3.925	-.0707	(6)
C...H	134.32	14316.	3.67	3.560	-.0357	
H...H	40.15	2868.	3.74	3.181	-.0192	
C...Cl	885.23	123211.	3.56	3.932	-.1369	
H...Cl	264.63	24683.	3.62	3.579	-.0676	
Cl...Cl	1744.	212432.	3.51	3.960	-.2569	(9)
C...Br	1282.70	132343.	3.42	4.070	-.1602	
H...Br	383.13	26512.	3.49	3.673	-.0829	
Br...Br	3656.	245088.	3.23	4.242	-.3528	(10)

Unités : A ($\text{kcal} \cdot \text{\AA}^6 \cdot \text{mole}^{-1}$), B ($\text{kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$), C ($\text{\AA}^0$), d^0 ($\text{\AA}$), E^0 ($\text{kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$)

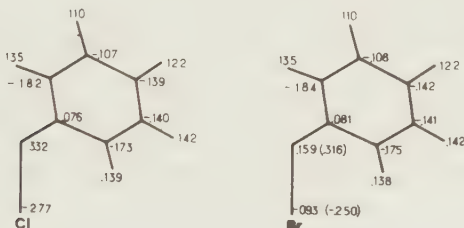
Pour les interactions croisées $\alpha \cdots \beta$, $\alpha, \beta = \text{H, Cl, Br}$, les moyennes géométriques $A_{\alpha\beta} = (A_\alpha \cdot A_\beta)^{1/2}$ et $B_{\alpha\beta} = (B_\alpha \cdot B_\beta)^{1/2}$, et la moyenne arithmétique $C_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (C_\alpha + C_\beta)$ sont admises (6). Pour les sous-rotations, l'énergie $E_{\text{C}_1}^0$ est fixée arbitrairement à une valeur petite, $-0.1 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{degré}$, étant entendu que la torsion des phényles, dans la molécule isolée, est déterminée avant tout par les contacts intramoléculaires.

L'expression analytique de la fonction de potentiel comporte trois paramètres, A , B , C , auxquels s'ajoutent éventuellement les charges atomiques q . La valeur assignée à chaque paramètre n'est pas, en général, déterminée d'une manière absolue. Souvent, elle varie sensiblement d'une paramétrisation à une autre. Etudiant la transférabilité des paramètres pour les hydrocarbures, Mirsky (17) attribue la diversité de leurs valeurs absolues à la dépendance sur le genre et la précision des données expérimentales utilisées et sur le fondement théorique impliqué. L'auteur note que les résultats peuvent différer selon les paramétrisations. Une autre difficulté provient de la corrélation entre les paramètres, en particulier B et C , mais aussi entre B et les charges atomiques (6). Dans sa paramétrisation portant sur des hydrocarbures saturés et insaturés, Williams (6) souligne la difficulté de donner une valeur à C , le paramètre qui définit la forme de la courbe répulsive exponentielle. Il prend pour C_{CC} une valeur dérivée d'une étude sur la structure cristalline du graphite et pour C_{HH} un résultat tiré de la mécanique quantique, et impose la moyenne arithmétique pour C_{CH} . Sa paramétrisation concerne donc A_{CC} , B_{CC} , q_C et A_{HH} , B_{HH} , q_H . La moyenne géométrique spécifie les termes croisés A_{CH} et B_{CH} , ceci étant admis par esprit de simplification car, en fait, B_{CH} n'est pas bien défini. Cependant, il semble qu'ajouter le terme coulombien à l'énergie d'interaction, ce qui n'était pas le cas dans les premières études d'empilement (5), rende la paramétrisation individuelle de B_{CH} inutile. Dans leur paramétrisation de l'interaction $Cl \cdots Cl$, Bates et Busing maintiennent pour $C_{Cl Cl}$ une valeur extraite de (18) et (19), et remarquent une proportionalité entre B et C . Ils déterminent les coefficients du potentiel et la charge du chlore en se basant sur les données de l'hexachlorobenzène, en attribuant à $A_{C Cl}$ et à $B_{C Cl}$ la moyenne géométrique et à $C_{C Cl}$ la moyenne arithmétique; les coefficients A_{CC} , B_{CC} et C_{CC} proviennent d'une étude ancienne de Williams (20) ne comportant pas de terme coulombien. Les coefficients du potentiel $Br \cdots Br$ sont extraits d'une étude sur la conformation des composés halogénés par Meyer et Allinger (10) à défaut de valeurs déterminées par une analyse d'empilement.

Les coefficients de potentiel attractif et répulsif étant définis, il reste deux points à éclaircir, les charges atomiques et la longueur de la liaison C-H.

Cherchant à faire coïncider le centre de répulsion de l'hydrogène avec le centre de la densité électronique sphérique, Williams (36) suggère une distance C-H de 1.027 Å pour les composés aromatiques, soit inférieure de 0.007 Å à la distance normale. Estimant que cette valeur n'a pas de caractère absolu et qu'elle ne saurait être imposée sans discernement à un composé substitué comme le chlorotriphénylméthane, les géométries observées ont été conservées; les longueurs de liaison mesurées sont presque toutes légèrement inférieures à 1.027 Å.

Figure 2 : Charges atomiques (e)



Les charges portées par les atomes ont été calculées par la méthode de Hückel étendue aux orbitales s et p complètes ("extended Hückel"), une approximation L.C.A.O. de la mécanique quantique proposée par Hoffmann (11), dans la paramétrisation de Jordan (12). Eu égard aux temps de calcul extrêmement long en relation avec le nombre élevé d'atomes, le traitement porte uniquement sur la molécule I dans sa conformation expérimentale. Les charges résiduelles sont reportées sur les atomes correspondants des molécules II et III.

Sur le chlorotriphénylméthane, le moment de dipôle calculé,

$$\mu_c = \sum_s q_s r_s = 2.24 \text{ D, est en bon accord avec l'expérience}$$

$\mu_c = 2.00$ D (13). De plus, la charge résiduelle sur le chlore est comparable à la valeur de -0.319 e déduite de la corrélation linéaire entre la densité de charge sur le chlore et la longueur de la liaison C-Cl, issue d'un calcul MINDO/3 (14). Naturellement, les charges atomiques calculées du chlorotriphénylméthane diffèrent de celles indiquées pour un composé aromatique non-substitué, $q_C = -q_H = -0.179$ e (6), ou pour l'hexachlorobenzène, $q_C = -q_{Cl} = 0.1058$ e (9), ou d'autres valeurs proposées par la littérature (22). On relève sur les cycles aromatiques une séparation de charges de 0.217 à 0.316 e. Le carbone central porte une charge de 0.332 e et le chlore une charge de -0.277 e. Si la diversité des charges sur le chlorotriphénylméthane apparaît normale et justifiée, il faut espérer que les modèles de potentiels s'appliquent également dans ce cas. En effet, la paramétrisation sur les hydrocarbures, qui inclut une certaine diversité de charges, ne comporte pas de carbones chargés positivement et prend toujours la charge du carbone égale à la somme, en valeur absolue, des charges des hydrogènes liés. La paramétrisation sur le chlorobenzène ne connaît qu'une seule charge sur le chlore, qui est environ trois fois inférieure à celle portée par l'halogène dans le chlorotriphénylméthane.

Sur le bromotriphénylméthane, le moment de dipôle calculé, $\mu_c = 0.58$ D est plus faible que la valeur expérimentale, $\mu_e = 2.08$ D (13). Les charges résiduelles calculées sur les carbones et les hydrogènes des phényles étant peu affectée par le remplacement du chlore par le brome, il a semblé judicieux de n'ajuster que la charge du carbone central et celle du brome en vue d'obtenir un meilleur accord avec l'expérience. Les nouvelles valeurs sont données entre parenthèses.

Accélération de la convergence et rayons limites de sommation

Un calcul dans des conditions variées permet de mieux cerner les performances du programme PCK6 et de juger l'influence des constantes de convergence sur l'énergie et les paramètres structuraux optimisés.

Le nombre élevé d'atomes dans l'unité asymétrique, 105 au total, impose des conditions sévères dans le choix du rayon limite de sommation, afin de ne pas dépasser le nombre maximum de 3000 vecteurs atome-atome admis par le programme.

Tableau 2 : Conditions d'optimisation

Condition	$r_{\text{lim}}^{(*)} (\text{\AA})$	$r_{\text{lim}}^{(**)} (\text{\AA})$	$K_6 = K_1$
(a)	6.0	5.0	0.300
(b)	6.0	5.0	0.275
(c)	6.0	5.0	0.250
(d)	6.0	5.0	0.225
(c')	6.5	4.8	0.250

(*) : rayon limite de sommation pour C...C, C...X, X...X

(**) : rayon limite de sommation pour C...H, H...H, H...X

La méthode de minimisation est décrite dans (5).

CHLOROTRIPHENYLMETHANE

RESULTATS ET DISCUSSION PRELIMINAIRE

Tableau 3 : Variation des paramètres structuraux et
énergie de la maille

	exp.	(a)	(b)	(c)	(d)	(c')
a = b	13.998	13.545	13.612	13.678	13.729	13.712 ($\text{\AA}$)
c	13.202	12.936	13.038	13.111	13.172	13.054
t _(I)	-	-0.08	-0.05	-0.03	-0.02	-0.06 ($\text{\AA}$)
t _(II)	-	-0.32	-0.31	-0.29	-0.29	-0.29
t _(III)	-	0.04	0.06	0.07	0.09	0.06
R _(I)	-	4.7	4.5	4.5	4.5	4.6 ($^{\circ}$)
R _(II)	-	-5.8	-5.5	-5.4	-5.4	-5.5
R _(III)	-	-0.4	-0.4	-0.4	-0.3	-0.3
T _(I)	52.4	51.8	51.8	51.8	51.8	52.2 ($^{\circ}$)
T _(II)	48.2	47.2	47.4	47.6	47.8	48.0
T _(III)	46.1	52.5	52.0	51.8	51.5	52.0
E _O		-24.77	-35.17	-38.68	-37.85	-38.27 (kcal.mole ⁻¹ u. as.)

L'énergie de la maille est exprimée en kcalories par mole d'une unité asymétrique composée de trois molécules d'halogénotriphénylméthane indépendantes (kcal.mole⁻¹ u. as.).

Pour bien juger les résultats du calcul de l'empilement moléculaire, il y a lieu de considérer deux aspects du problème. L'un consiste à déterminer un empilement moléculaire identique à la structure cristalline observée dans des conditions définies, l'autre à rechercher l'énergie réticulaire, en principe la valeur la plus basse possible lorsqu'une mesure pratique fait défaut. Dans un cas idéal, un bon accord sur les deux points est atteint simultanément. Cependant, dans l'application, on remarque que les résultats dépendent fortement des conditions imposées durant l'optimisation, qui portent sur le rayon limite de sommation et sur les constantes de convergence K_6 et K_1 . Dans ce travail, le nombre élevé d'atomes dans l'unité asymétrique laisse peu de latitude dans le choix du rayon limite de sommation. C'est pourquoi une attention plus grande est accordée aux effets de l'accélération de la convergence.

En ce qui concerne les paramètres structuraux, les diverses optimisations arrivent à des résultats généraux similaires. Par rapport à la structure expérimentale on note les variations suivantes : la maille se contracte; la diminution des constantes réticulaires s'accompagne d'une translation de la molécule II le long de l'axe ii de $-0.3 \text{ \AA}$, d'une rotation des molécules I et II, respectivement de 4.5 et 5.5° , autour des axes i et ii , et d'un accroissement de la torsion des phényles de 6.0° sur la molécule III.

Cependant, une analyse détaillée montre une évolution monotone des paramètres structuraux en fonction de K_6 et K_1 (à r_{limite} constant). En particulier, les constantes réticulaires augmentent progressivement avec une diminution de K_6 et K_1 sans atteindre un maximum lorsque l'énergie devient minimum (Diag. 1). En adoptant des r_{lim} différents, qui incluent un nombre plus élevé d'interactions entre les atomes lourds au détriment des atomes légers, on induit une faible contraction de c (comparer (c) et (c')).

Tableau 4 : Distances intermoléculaires courtes (Å)

	exp.	(a)	(b)	(c)	(d)	(c')	éq.	t_x	t_y	t_z
Cl(1)···Cl(1)	3.583	3.425	3.479	3.517	3.549	3.461	4	0	0	0
Cl(2)···Cl(3)	3.210	3.230	3.287	3.332	3.374	3.293	4	1	1	1
H(3)···C(18)	3.20	3.03	3.08	3.11	3.14	3.10	1	0	0	0
H(4)···C(20)	3.15	2.86	2.90	2.93	2.96	2.93	2	1	1	0
H(4)···C(21)	3.14	3.00	3.04	3.08	3.11	3.07	2	1	1	0
H(5)···C(20)	3.18	3.18	3.22	3.26	3.27	3.25	2	1	1	0
H(6)···C(5)	3.15	3.08	3.11	3.13	3.15	3.13	5	0	0	1
H(7)···C(6)	2.85	2.75	2.79	2.82	2.84	2.82	5	0	0	1
H(7)···C(7)	2.97	2.85	2.89	2.92	2.95	2.94	5	0	0	1
H(10)···C(17)	3.19	2.98	3.01	3.03	3.05	3.04	6	1	0	0
H(10)···C(18)	3.01	2.83	2.86	2.87	2.88	2.86	6	1	0	0
H(12)···C(13)	2.83	2.55	2.59	2.63	2.66	2.61	5	0	0	0
H(13)···C(3)	2.85	2.99	3.01	3.03	3.05	3.01	1	0	0	0
H(13)···C(4)	3.01	3.29	3.29	3.30	3.30	3.28	1	0	0	0
H(14)···C(4)	3.12	2.93	2.96	2.99	3.02	2.97	1	0	0	0
H(17)···C(10)	3.11	3.04	3.07	3.09	3.11	3.10	6	0	0	0
H(17)···C(11)	3.06	2.94	2.97	3.00	3.01	2.99	6	0	0	0
H(18)···C(12)	3.12	3.13	3.16	3.19	3.21	3.20	2	0	0	0
H(19)···C(13)	2.82	2.76	2.79	2.82	2.82	2.81	2	0	0	0
H(19)···C(14)	2.82	2.67	2.71	2.75	2.78	2.77	2	0	0	0
H(20)···C(21)	3.18	3.00	3.04	3.08	3.11	3.07	4	0	1	1
H(3)···H(18)	2.73	2.43	2.48	2.52	2.55	2.50	1	0	0	0
H(4)···H(11)	2.75	2.45	2.50	2.55	2.58	2.57	6	0	0	0
H(5)···H(20)	2.49	2.38	2.42	2.46	2.50	2.46	2	1	1	0
H(10)···H(18)	2.80	2.77	2.77	2.77	2.77	2.76	6	1	0	0
H(12)···H(13)	2.38	2.18	2.22	2.25	2.27	2.21	5	0	0	0
H(20)···H(21)	2.55	2.41	2.44	2.48	2.51	2.47	4	0	1	1

Seuls les contacts Cl···Cl < 4.0 Å, H···C < 3.2 Å et H···H < 2.8 Å sont considérés. La notation éq., t_x , t_y , t_z désigne la position équivalente et les translations unitaires appliquées au second atome de la liste, en se référant à la maille hexagonale.

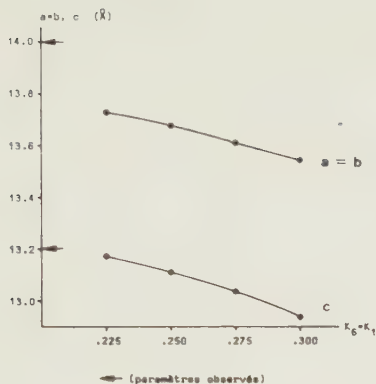


Diagramme 1

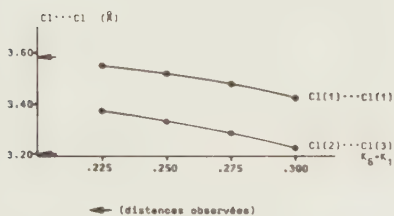


Diagramme 2

Dans le domaine choisi pour K_6 et K_1 on observe un minimum de l'énergie réticulaire, $E_O^{\min} = -39.25 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1} \text{ u.s.}$, calculé en approximant la courbe de E_O en fonction des constantes par un polynôme du second degré. L'abscisse correspondante vaut $K_6 = K_1 = 0.243$. Cette dernière valeur étant proche de 0.250, on choisira l'optimisation (c) pour représenter le minimum dans les discussions ultérieures. En outre, on voit que toutes les composantes de E_O sont des fonctions monotones des constantes de convergence (Diag. 3). Il paraît utile d'analyser ce comportement par une étude de l'évolution de l'énergie réticulaire et de ses composantes en fonction de K_6 et K_1 , les paramètres structuraux étant bloqués (Diag. 4).

D'une manière générale, les contacts intermoléculaires en suivant la dilatation de la maille décrite auparavant augmentent régulièrement de (a) à (d). En particulier, les contacts $Cl \cdots Cl$ suivent l'évolution du paramètre c (Comparer les diagrammes 1 et 2). Correspondant à $E_O^{\min}$ on relève les distances $Cl(1) \cdots Cl(1)$, 3.461 Å et $Cl(2) \cdots Cl(3)$, 3.332 Å ; elles diffèrent de l'expérience de -0.066 et 0.122 Å . Néanmoins, le contact le plus étroit demeure inférieur à la distance normale de van der Waals, 3.54 Å (16). Parmi les contacts $H \cdots H$ et $H \cdots C$, on note deux seules distances courtes, $H(12) \cdots H(13)$ et $H(12) \cdots C(13)$,

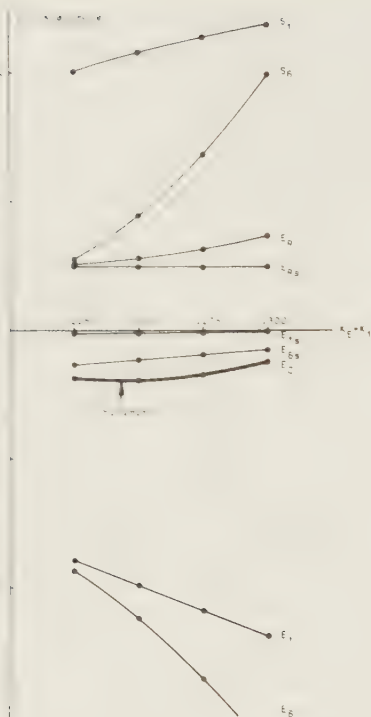


Diagramme 3 : Variations de l'énergie réticulaire et de ses composantes en fonction des constantes de convergence.

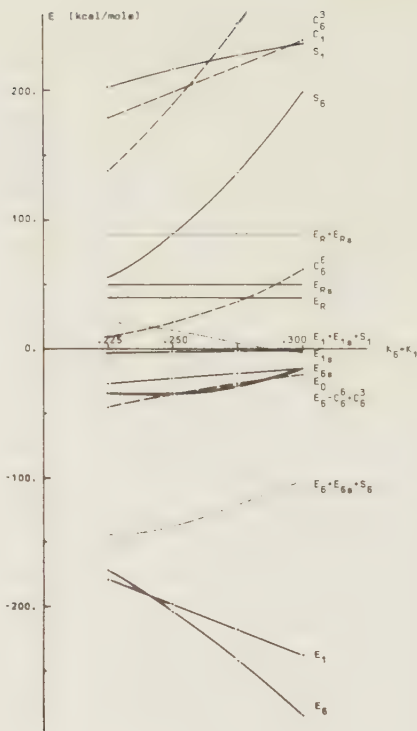


Diagramme 4 : Variations de l'énergie réticulaire et de ses composantes en fonction des constantes de convergence, les paramètres structuraux étant bloqués.

Il est intéressant de comparer les énergies réticulaires calculées sur la structure expérimentale avec celles obtenues après optimisation: (a), -15.25 et -24.77, (b), -29.07 et -35.17, (c), -34.34 et -38.68, (d), -34.42 et -37.85 kcal·mole⁻¹ u.as.. De plus, les coordonnées du minimum: sans optimisation, $E_0 = -35.43$ et $K_0 = K_1 = 0.240$ et avec optimisation, $E_0^{\min} = -39.25$ et 0.243, présentent une abscisse pratiquement égale.

S'il est difficile d'attribuer l'évolution de l'énergie réticulaire vers un minimum en particulier à l'une de ses composantes, on peut toutefois souligner que la somme attractive globale, $E_6 + E_{6s} + S_6$, crée la stabilisation à laquelle s'oppose la partie coulombienne globale, $E_1 + E_{1s} + S_1$.

Tableau 5 : Energies des contacts Cl...Cl

Pour les séparations observées, sans et avec accélération de la convergence.

	r	$K_6 = K_1$	E_6	E_1	E_R	$E_6 + E_R$	E_O
Cl(1)...Cl(1)	3.583	0.	-0.82	7.13	0.73	-0.09	7.04
		0.300	-0.25	0.05	0.73	0.49	0.54
		0.275	-0.34	0.10	0.73	0.39	0.49
		0.250	-0.44	0.18	0.73	0.29	0.47
		0.225	-0.55	0.31	0.73	0.19	0.49
Cl(2)...Cl(3)	3.210	0.	-1.59	7.96	2.72	1.12	9.08
		0.300	-0.71	0.13	2.72	2.01	2.14
		0.275	-0.89	0.21	2.72	1.83	2.04
		0.250	-1.07	0.35	2.72	1.65	2.00
		0.225	-1.23	0.56	2.72	1.48	2.04

Unités : r (Å), E_6 , E_1 , E_R , E_O (kcal.mole⁻¹)

L'énergie d'interaction Cl...Cl prend des valeurs considérables, vis-à-vis de l'énergie réticulaire par exemple, dues principalement à l'interaction coulombienne entre deux charges de même signe. Pour faciliter une analyse ultérieure, on ne considère ici que les distances observées, mais l'on retiendra que pour les deux distances calculées, l'énergie d'interaction Cl...Cl dépasse toujours 7.0 et 8.0 kcal.mole⁻¹. En particulier, la structure correspondant à $E_O^{\min}$ inclus un contact Cl(1)...Cl(1) de 3.517 Å dont l'énergie vaut 7.269 kcal.mole⁻¹, répartie entre les composantes attractive, coulombienne et répulsive, respectivement de -0.92, 7.27 et 0.93 kcal.mole⁻¹. L'énergie du contact Cl(2)...Cl(3) de 3.332 Å se décompose comme suit : 8.17 = -1.27 + 7.67 + 1.77 kcal.mole⁻¹.

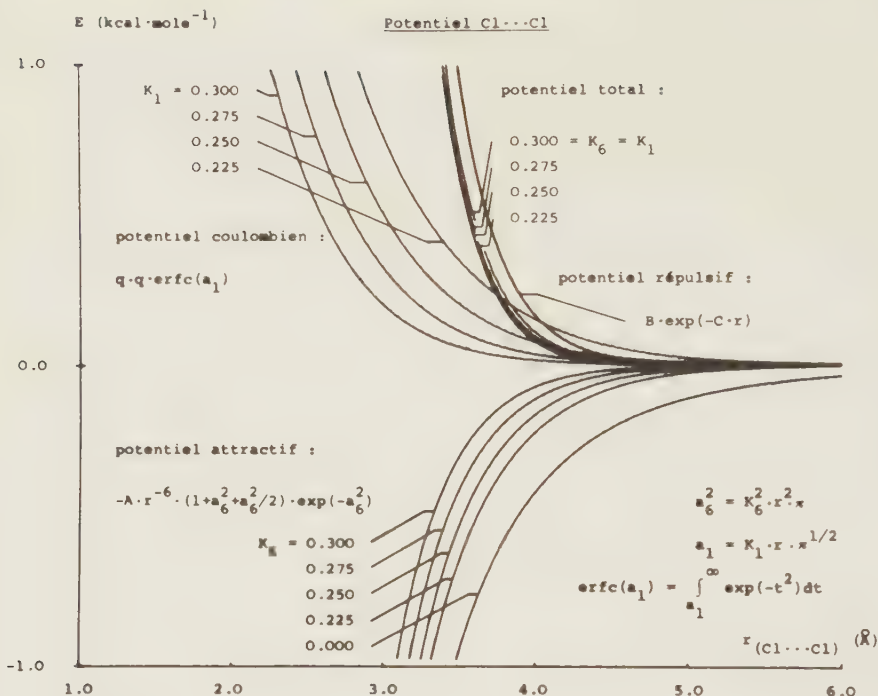


Diagramme 5

Le diagramme 5 montre que l'accélération de la convergence abaisse considérablement l'énergie d'interaction coulombienne, la rendant du même ordre de grandeur que les deux autres composantes, attractive et répulsive. En outre, il est intéressant de remarquer que pour une distance Cl...Cl courte donnée, l'énergie d'interaction calculée en appliquant l'accélération de la convergence diminue lorsque les constantes $K_6 = K_1$ décroissent. Dès lors, on pourrait s'attendre à trouver des contacts Cl...Cl plus courts dans la structure optimisée avec les constantes les plus petites. Au contraire, dans ces conditions, l'optimisation tend vers un abaissement supplémentaire de l'énergie d'interaction par une augmentation de la distance Cl...Cl.

L'énergie répulsive des deux contacts Cl...Cl est très grande; la cohésion du cristal implique l'existence d'une résultante attractive en compensation. Il est donc utile de constater que

cette dernière se manifeste largement dans l'interaction entre le chlore d'une molécule et le carbone central de la molécule pointant vers elle. En considérant les quatre interactions atome-atome du système $C-Cl \cdots Cl-C$, on arrive à un résidu répulsif de $0.757 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ seulement pour $C-Cl(1) \cdots Cl(1)-C$ et de $2.176 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ pour $C-Cl(2) \cdots Cl(3)-C$. De même que la composante coulombienne est prépondérante dans l'interaction $Cl \cdots Cl$, mais s'abaisse rapidement sous l'effet de l'accélération de la convergence, l'énergie d'interaction $C \cdots Cl$ et $C \cdots C$ du système $C-Cl \cdots Cl-C$ devient également très faible, étant donné les distances supérieures à $5 \text{ \AA}$.

DISCUSSION GENERALE

Distances interatomiques courtes et paramétrisation

La paramétrisation de l'interaction $Cl \cdots Cl$ est-elle apte à rendre compte d'un contact court ? La réponse ne saurait être affirmative a priori car l'hexachlorobenzène pris comme référence ne comporte pas de distances $Cl \cdots Cl$ inférieures à $3.52 \text{ \AA}$ (21), distance pour laquelle le terme $-A r^{-6}$ compense le terme $B \exp(-C r)$. Il n'est donc pas certain que la paramétrisation effectuée dans ce domaine d'interactions attractives ou faiblement répulsives (terme coulombien mis à part), soit capable d'exprimer correctement la forme de la courbe dans le domaine des interactions fortement répulsives à courte distance. On se rappelle que la valeur de $C_{Cl Cl}$ a été maintenue constante dans la paramétrisation (9) car elle est fortement corrélée avec $B_{Cl Cl}$.

Accélération de la convergence

L'accélération de la convergence est présentée comme un artifice de calcul appréciable car il permet de réduire les temps d'ordinateur, mais son incidence sur les résultats n'est pas traitée clairement (5,7).

Les coefficients des fonctions de potentiel fixent exactement la forme de la courbe d'interaction atome-atome, mais les fonctions d'accélération de la convergence, agissant sur les potentiels attractif et coulombien, modifient leur forme. Sur la partie

asymptotique horizontale, aux grandes distances interatomiques, elle déplace les courbes vers une énergie nulle, tandis que sur la partie asymptotique verticale, aux séparations inférieures au contact de van der Waals normal, elle translate les courbes vers la gauche (Voir diag.5, par exemple). Le comportement du potentiel global, E_0 , en fonction des constantes K_6 et K_1 dépend largement du terme coulombien. Lorsque l'interaction se fait entre deux atomes portant des charges de même signe, $C \cdots C$, $H \cdots H$, $Cl \cdots Cl$ et la majorité des $C \cdots Cl$, la variation du terme coulombien correspondant équilibre la variation du terme attractif; aux distances d'interaction habituelles le potentiel global dépend peu des constantes dans le domaine étudié, mais, contrairement à une attente normale, il tend légèrement plus rapidement vers zéro lorsque les constantes sont plus petites. Le potentiel global ne présente pas de minimum, mais se situe toujours à des valeurs positives. Lorsque l'interaction met en jeu des atomes de charges opposées, $C \cdots H$, $H \cdots Cl$ et certains $C \cdots Cl$, les variations du terme coulombien et du terme attractif s'ajoutent. Le potentiel global forme un minimum au voisinage des distances de contact habituelles, qui se creuse lorsqu'on diminue les constantes.

Si le but de l'accélération de la convergence est bien de modifier les courbes de potentiel interatomiques afin de limiter les termes de la sommation en corrigeant l'énergie de la maille par des sommes dont une seule, fonction du volume réticulaire, intervient dans la minimisation (on néglige la sommation dans l'espace réciproque), il semble raisonnable d'abandonner l'idée que les paramètres structuraux optimisés avec accélération de la convergence sont équivalents à ceux qu'on pourrait obtenir sans elle. En effet, à chaque valeur des constantes correspond une redistribution des énergies d'interaction dans la maille. Par exemple, l'énergie d'une interaction $H \cdots Cl$ située entre 3 et 5 Å augmentera beaucoup contrairement à une interaction $C \cdots C$ qui changera peu avec une diminution des constantes. De même, pendant l'optimisation, le chemin vers le minimum d'énergie dans l'espace des paramètres structuraux change car les dérivées de l'énergie par rapport à ces paramètres

se calculent sur les courbes de potentiel multipliées par les fonctions de convergence et sur les termes correctifs (5,6).

Sans étudier d'une manière détaillée, interaction après interaction, l'évolution de l'énergie interatomique en fonction des constantes de convergence et son effet sur la variation des paramètres structuraux, il est possible de déceler la tendance générale. Pour une maille et une structure cristalline données, l'énergie réticulaire s'abaisse avec les constantes pour atteindre un minimum vers 0.250 (Diag. 4), alors que ses composantes évoluent régulièrement sans atteindre un optimum. Dans tous les cas, l'énergie de la maille et sa variation avec les constantes sont très petites devant la valeur absolue de la plupart des termes et de leurs variations, en particulier vis-à-vis des sommes correctrices. Les résultats obtenus dans ce travail n'expliquent pas vraiment la dépendance de l'énergie minimum en fonction des constantes de convergence. Ils peuvent seulement relier la variation des termes énergétiques avec la dilatation de la maille et l'éloignement des chlorures de la manière suivante : parmi les composantes de l'énergie, seules E_6 et E_R varient notablement lors d'une optimisation, la différence sur les autres composantes n'excède pas $0.5 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1} \text{ u.s.}$ pour E_{RS} et moins encore pour E_1 , E_{6s} , E_{1s} , E_C et les corrections S_6 et S_1 . Dans E_6 se trouve une somme inversement proportionnelle au volume de la maille et proportionnelle à la constante K_6 au cube, C_6^3 , qui semble responsable d'une plus grande contraction de la maille lorsque les constantes sont plus élevées. Partant de la structure observée, une optimisation avec des constantes de 0.300, (a), conduit à un abaissement de l'énergie réticulaire de $-9.52 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1} \text{ u.s.}$, en majeure partie dû à la variation de l'énergie attractive avec la contraction de la maille, à laquelle s'oppose une augmentation moindre de l'énergie répulsive. E_6 s'abaisse de $-40.91 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1} \text{ u.s.}$; la variation de C_6^3 en représente les 70 % et celle de E_6^* les 30 % restant. E_R augmente de $30.62 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1} \text{ u.s.}$. Mais une optimisation avec des constantes de 0.250, (c), atteint une maille plus grande dont l'énergie s'est abaissée de $-2.93 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1} \text{ u.s.}$ seulement;

la variation de E_6 étant de $-20.04 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1} \text{ u.as.}$, répartie à égalité entre les termes C_6^3 et E_6^* ; la variation de E_R est de $16.19 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1} \text{ u.as.}$ (Tab. 3 et diag. 3 et 4). Ces deux exemples montrent que la contraction de la maille et l'abaissement relatif de E_0 sont liés à C_6^3 . Toutefois, la somme C_6^3 n'est pas seule responsable de la contraction de la maille; le rapprochement des molécules abaisse également l'énergie attractive E_6^* et l'énergie coulombienne entre deux atomes de charges opposées. Mais son influence semble prépondérante pour des constantes de 0.300 et décroître ensuite au profit de E_6^* , il s'ensuit que la dilatation de la maille s'atténue sensiblement avec la diminution des constantes. Par ailleurs, un choix de rayons limites de sommation différent, (c'), induit une contraction de c , à mettre au compte de E_6^* , seule sommation active à une distance supérieure à $6 \text{ \AA}$ pour des constantes de 0.250.

Contact Cl...Cl

Les paramètres réticulaires ne sont pas seuls à varier avec une décroissance des constantes de convergence, mais leur association est plus évidente. Une translation des molécules, qui éloigne les chlores en contact, a également lieu. De la même manière que la dilatation de la maille s'infléchit sans atteindre un maximum lorsque l'énergie tend vers $E_0^{\min}$ (Diag. 1), la distance Cl...Cl évolue régulièrement vers la distance de van der Waals normale (Diag. 2). Cependant, la croissance de Cl...Cl est moins rapide que celle de l'axe c , car le mouvement apparent des molécules tend à augmenter également la distance entre les autres atomes, $C \cdots H$ et $H \cdots H$. En incorporant des interactions à grande distance, (c'), on réduit la séparation Cl...Cl.

Dans les conditions imposées, la meilleure structure cristalline déterminée par le programme PCK6 au point $E_0^{\min}$ n'est pas celle qui correspond le mieux à la structure observée. Sur le point particulier du contact Cl...Cl très étroit, le fait que le modèle théorique ne reproduise pas exactement l'observation soulève plusieurs remarques :

- la structure expérimentale n'est pas véritablement la meilleure référence pour l'empilement calculé. Idéalement, une structure cristalline calculée devrait être identique à une structure observée dans l'état vibratoire correspondant à la température du zéro absolu. Alors, pour reproduire une structure mesurée à une température donnée, il faudrait corriger les potentiels d'interaction pour le mouvement thermique (23). En fait, les courbes de potentiel tiennent compte d'un certain mouvement thermique moyen. Williams ajuste les paramètres des hydrocarbures sur les structures de l'hexane déterminée à 158°K (24) et du benzène mesurée à 138°K (25). Bates et Busing se réfèrent à la structure de l'hexachlorobenzène déterminée à la température ambiante (21). Mais aucun d'eux ne cherche à éliminer le mouvement thermique des atomes et des molécules. Optimisant l'empilement du chlorotriphénylméthane au moyen de potentiels ainsi déterminés, on se condamne à trouver un modèle soumis implicitement à un certain mouvement thermique, correspondant à une structure observable à une température mal définie, mais assurément au-dessous de la température du local. En effet, le mouvement thermique contenu dans les potentiels est plus faible que celui observé sur le chlorotriphénylméthane; pour H et C, le facteur d'agitation thermique moyen $\bar{U}$ est environ trois fois plus petit; pour le chlore il est 1.8 fois inférieur dans la direction de la liaison et 2.6 dans les directions perpendiculaires. A ce titre, la contraction de la maille calculée par rapport à celle observée va dans le bon sens, mais l'éloignement des chlores qui lui est lié indiquerait que le contact très court est l'apanage de la structure à la température ambiante, ce qui reste à vérifier expérimentalement et par le calcul en introduisant le mouvement thermique des molécules dans l'optimisation. Cela n'était pas possible dans le présent travail car, d'une part, une analyse correcte du mouvement thermique des trois molécules exige des données plus complètes, et d'autre part, le programme PCK6 n'optimise pas les paramètres du mouvement moléculaire.

- la structure expérimentale est une référence acceptable compte tenu de la qualité des paramétrisations à disposition, et si l'on garde en mémoire la précision normalement atteinte on peut

affirmer que les résultats du chlorotriphénylméthane sont en bon accord avec l'expérience puisque sur les structures servant de base aux paramétrisations elles-mêmes, le calcul diffère de l'expérience par des quantités semblables, atteignant parfois quelques dixièmes d'Angströms sur les paramètres réticulaires et les positions atomiques. De ce point de vue, l'augmentation de la distance Cl(2)...Cl(3) de 0.1 Å par rapport à la structure observée est compatible avec les performances attendues.

- en raison de la capacité limitée du programme qui traite au plus 3000 interactions, le présent calcul s'attache avant tout à démontrer l'influence des constantes de convergence, mais la dépendance de l'énergie réticulaire et des paramètres structuraux en fonction des rayons limites de sommation est probable.

Mirsky (17) le montre dans le cas du méthane, où la convergence requiert une constante K_6 de 0.175 et des rayons limites de 7 Å. Williams indique un meilleur agrément entre la structure observée du benzène et calculée avec des constantes de 0.200 et des rayons limites de 6 Å qu'avec 0.175 et 8 Å, mais ne précise pas la différence d'énergie associée (6). Bates et Busing somment sur un domaine de 7.7 Å dans l'espace direct et 0.34 Å^{-1} dans l'espace réciproque et remarquent que l'énergie calculée avec ces limites représente 99.94 % de l'énergie vers laquelle converge les optimisations avec des rayons limites supérieurs à 11 Å et 0.44 Å^{-1} , mais ne publient pas les constantes utilisées ni ne discutent la variation des paramètres.(9). Ces travaux montrent que l'adoption de rayons limites entre 7 et 8 Å et de constantes de convergence entre 0.150 et 0.200 permet de cerner le minimum d'énergie mais que les conditions optimales précises varient d'une structure à une autre et qu'un bon accord avec l'énergie n'implique pas toujours le meilleur accord entre les paramètres structuraux observés et calculés. Le chlorotriphénylméthane vu dans la perspective des recherches précédentes laisse penser que l'utilisation de rayons limites plus grands est souhaitable, d'autant plus qu'elle permettrait d'user des potentiels interatomiques dans des conditions semblables à celles choisies pour la paramétrisation. Ces exigences n'ont pas été prises en considération dans le présent travail et impliqueraient des temps de calcul élevé.

Dans la situation actuelle, une seule optimisation exige quelque quinze minutes d'ordinateur (UNIVAC 1100).

En définitive, il est probable que la structure d'énergie minimum, (c), ne soit pas la meilleure et qu'en fonction des conditions imposées on puisse arbitrairement opter pour celle qui s'approche le plus du phénomène à démontrer, (a), qui reproduit le contact court $Cl(2) \cdots Cl(3)$ à $0.020 \text{ \AA}$ près.

- il est clair que les charges atomiques calculées par "extended Hückel" ne conviennent pas parfaitement. Cependant, ni Williams (6), ni Bates et Busing (9) ne précisent la validité des charges dérivées de leur paramétrisation hors du champ de l'empilement moléculaire; dans l'estimation d'un moment dipolaire par exemple.

- Le postulat selon lequel l'accélération de la convergence n'est pas nécessaire pour le terme répulsif à courte distance reste à vérifier dans le cas où il existe des contacts très courts.

- une énergie attractive supplémentaire, touchant à la distribution des électrons et des niveaux énergétiques des orbitales moléculaires, résultant du recouvrement des orbitales des chlores en contact devrait être examinée.

- en dernier ressort, une mesure expérimentale de l'énergie réticulaire est souhaitable. Elle attesterait la qualité du modèle théorique.

Energie du contact $Cl \cdots Cl$

Quel que soit l'accord quantitatif entre les structures calculées et observées sur des points précis, tels que la maille, la géométrie des molécules et les contacts intermoléculaires, il demeure que l'empilement théorique maintient deux interactions $Cl \cdots Cl$, l'une, $Cl(1) \cdots Cl(1)$, proche de la distance de van der Waals normale et l'autre, $Cl(2) \cdots Cl(3)$, nettement inférieure, auxquelles il assigne une énergie positive répulsive. On peut dès lors admettre que le modèle calculé transpose bien la réalité physique et qu'il donne une image assez correcte des principales interactions présentes dans le cristal.

Bonadeo et D'Alessio (19), commentant leur travail, soulèvent le problème de l'interprétation physique d'une interaction particulière. Elle n'est pas évidente alors même que l'on considère le potentiel global moyen de tous les atomes présents. Ce genre de problème est fondamental en mécanique moléculaire où des estimations erronées peuvent se compenser et où, en définitive, seul le résultat général, énergie totale et géométrie correspondante, a une signification, puisqu'il peut être confronté à une mesure expérimentale (30). Bates et Busing (9) mentionnent la nécessité d'effectuer d'autres calculs sur d'autres cristaux moléculaires pour tester les paramètres de potentiel $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$. Cette remarque touche à la transférabilité des potentiels d'un système à un autre (17); elle doit encore être démontrée plus rigoureusement en ce qui concerne les chlorures.

Interaction $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ et liaison partielle

Existe-t-il une liaison partielle entre les deux atomes de chlore ? A courte distance, les potentiels intermoléculaires sont répulsifs. Kestner (4) dénonce le recours excessif à l'interprétation de cette interaction répulsive comme une répulsion entre systèmes à couche fermée, sorte de principe d'exclusion de Pauli. Construisant une fonction d'onde sur un système formé de deux atomes (ou molécules), il montre que si la fonction d'onde est antisymétrique par rapport à l'échange des électrons entre les atomes, une nette répulsion se produit. Cette répulsion est proportionnelle à l'intégrale d'échange. Il existe d'autres situations où l'interaction crée une attraction, ou influence la géométrie de l'empilement. C'est le cas des halogènes en phase solide où des mesures de résonance quadrupolaire indiquent des liaisons intermoléculaires pour I_2 , Br_2 et Cl_2 . Cherchant à interpréter la présence de distances $\text{X}\cdots\text{X}$ inférieures à la distance de van der Waals dans ces composés, Tomiie (26) suggère des liaisons intermoléculaires par transfert de charges d'une orbitale $p\pi^*$ à une orbitale $p\sigma^*$. Hillier et Rice (27) estiment le degré de liaison intermoléculaire de Cl_2 à environ 3 % d'une liaison moléculaire et calculent que le transfert

de charges contribuerait à 25 % environ pour l'énergie de cohésion et déterminerait l'orientation des molécules dans la maille.

A cet égard, l'analyse de Stevens et Coppens (28) sur la densité électronique précise de Cl_2 solide présente un très grand intérêt. Il faut espérer la publication prochaine des résultats. Se fondant sur les travaux de Tomiie, Watanabé & al. (29) pensent que le transfert de charges peut jouer un rôle dans l'interaction des molécules d'haloformes cristallins qui présentent également des contacts $\text{X}\cdots\text{X}$ courts.

Cependant, les travaux les plus récents sur les interactions intermoléculaires recourant à des méthodes quantiques très élaborées (31,32,33) apportent une nouvelle conception de la liaison intermoléculaire. Parmi les nombreuses études, celle de Leroy & al. (34,35) sur la liaison formol...chlore et eau...chlore, modèles d'interaction entre un oxygène "carbonyle" ou "éther" et un chlore du groupement C-Cl ou de la molécule Cl_2 , met en évidence les points suivants :

- une énergie de liaison $\text{O}\cdots\text{Cl}$ très faible,
- une distance intermoléculaire $\text{O}\cdots\text{Cl}$ plus petite que la somme des rayons de van der Waals,
- un enchainement $\text{O}\cdots\text{Cl}-\text{Cl}$ linéaire,
- une légère diminution de la longueur des liaisons C=O et Cl-Cl.

En outre, un examen des résultats théoriques fait douter de l'importance des forces de transfert de charges dans la liaison $\text{O}\cdots\text{Cl}$. Par contre il souligne le rôle essentiel des effets de la polarisation dans la stabilité du complexe.

On peut voir dans cette étude un parallèle possible avec l'empilement du chlorotriphénylméthane, en particulier l'enchainement $\text{C}-\text{Cl}\cdots\text{Cl}-\text{C}$ linéaire et le raccourcissement de la liaison C-Cl associée au contact le plus étroit. Par ailleurs, les résultats précédents réhaussent l'intérêt d'un calcul théorique de l'interaction $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ intermoléculaire afin d'en préciser l'hypersurface d'énergie potentielle et les propriétés électroniques. L'étude par une méthode "ab initio", ou semiempirique même, d'un système formé de deux molécules de chlorotriphénylméthane est impossible

actuellement à cause du trop grand nombre d'atomes, mais des modèles plus simples sont à considérer, en admettant que les résultats puissent se généraliser aux systèmes plus complexes.

Sur un plan pratique, les calculs théoriques exigeant toujours une référence réelle, une étude systématique des interactions $Cl \cdots Cl$, dans les structures cristallines déjà connues et par de nouvelles déterminations également, accompagnées de mesures spectroscopiques serait de la plus grande utilité.

BROMOTRIPHENYLMETHANE

RESULTATS ET DISCUSSION PRELIMINAIRE

Tableau 6 : Variations des paramètres structuraux et
énergie de la maille

	exp.	(a)	(b)	(c)	(d)
a = b	13.933	13.641	13.683	13.715	13.726 (Å)
c	13.483	13.255	13.339	13.423	13.487
t _(I)	-	-0.02	0.01	0.03	0.05 (Å)
t _(II)	-	-0.27	-0.29	-0.28	-0.27
t _(III)	-	-0.06	-0.04	-0.02	-0.01
R _(I)	-	4.3	4.8	4.8	4.7 (°)
R _(II)	-	-3.3	-3.8	-3.8	-3.8
R _(III)	-	-0.9	-1.0	-1.1	-1.1
T _(I)	53.2	54.2	53.8	53.5	53.3 (°)
T _(II)	48.9	49.9	50.1	50.1	49.9
T _(III)	46.9	51.7	51.5	51.3	51.0
E ₀		-17.95	-31.94	-37.33	-37.40 (kcal·mole ⁻¹ u.as.)

La structure optimisée dans les conditions (c), dont l'énergie tend vers le minimum, représente bien l'évolution générale des paramètres structuraux calculés par rapport aux valeurs mesurées : la maille se contracte, la molécule III est translatée de 0.3 Å, les molécules I, II et III subissent des rotations de 4.8, -3.8 et -1.1°, respectivement, la torsion des phényles sur la molécule III augmente de 4.4°, les distances interhalogènes augmentent de 0.1 Å pour Br(1)···Br(1) et de 0.3 Å pour Br(2)···Br(3), les autres contacts intermoléculaires, C···H et H···H se modifient sensiblement, en particulier H(7)···C(6), H(12)···C(13) et H(12)···H(13) parmi les plus courts observés deviennent plus étroits encore, par contre, les atomes H(5)···H(20), les hydrogènes les plus proches observés, s'éloignent.

Tableau 7 : Distances intermoléculaires courtes (Å)

	exp.	(a)	(b)	(c)	(d)	éq.	t_x	t_y	t_z
Br(1)···Br(1)	3.496	3.453	3.514	3.562	3.597	4	0	0	0
Br(2)···Br(3)	3.203	3.313	3.402	3.460	3.493	4	1	1	1
H(4)···C(20)	3.11	3.22	3.22	3.22	3.22	2	1	1	0
H(4)···C(20)	3.11	3.25	3.27	3.27	3.28	2	1	1	0
H(7)···C(6)	2.96	2.84	2.85	2.87	2.88	5	0	0	1
H(7)···C(7)	3.08	2.95	2.96	2.98	3.00	5	0	0	1
H(10)···C(17)		2.93	2.93	2.96	2.98	6	1	0	0
H(10)···C(18)	3.07	2.86	2.85	2.86	2.88	6	1	0	0
H(12)···C(13)	2.95	2.74	2.75	2.77	2.78	5	0	0	0
H(13)···C(3)	3.05	3.19	3.25	3.27	3.27	1	0	0	0
H(13)···C(4)	3.19	3.42	3.47	3.48	3.48	1	0	0	0
H(14)···C(4)	3.13	3.08	3.12	3.14	3.14	1	0	0	0
H(17)···C(10)	3.20	2.95	2.96	2.99	3.01	6	0	0	0
H(17)···C(11)	3.11	2.92	2.92	2.94	2.96	6	0	0	0
H(18)···C(12)	3.20	3.41	3.43	3.43	3.42	2	0	0	0
H(19)···C(13)	2.99	3.10	3.12	3.11	3.11	2	0	0	0
H(19)···C(14)	2.99	3.12	3.14	3.13	3.13	2	0	0	0
H(3)···H(18)	2.64	2.55	2.58	2.59	2.61	1	0	0	0
H(5)···H(20)	2.48	2.79	2.83	2.83	2.82	2	1	1	0
H(12)···H(13)	2.54	2.31	2.32	2.34	2.36	5	0	0	0
H(20)···H(21)	2.72	3.07	3.07	3.09	3.10	4	0	1	1

Seuls les contacts Br···Br < 4.0 Å, H···C < 3.2 Å et H···H < 2.8 Å (dans la structure expérimentale) sont considérés. La notation éq. t_x , t_y , t_z désigne la position équivalente et les translations unitaires appliquées au second atome de la liste, en se référant à la maille hexagonale.

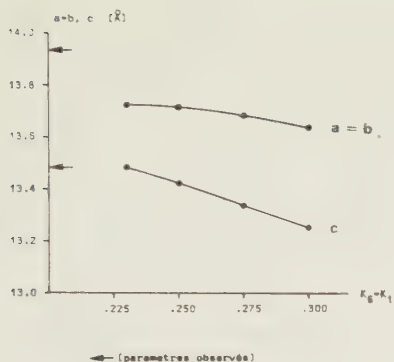


Diagramme 6

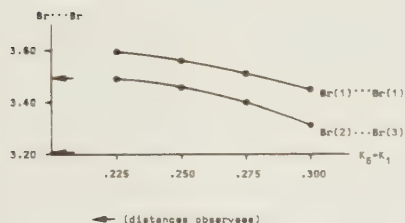


Diagramme 7

L'énergie de la maille est fonction des constantes de convergence. Dans le domaine choisi, on observe un minimum, $E_O^{\min} = -38.42$ kcal.mole⁻¹ u.s., pour des constantes $K_6 = K_1 = 0.240$. Le diagramme 8 montre l'évolution des composantes de l'énergie réticulaire en fonction de K_6 et K_1 . En outre, il est intéressant de constater que le minimum de l'énergie réticulaire en fonction de K_6 et K_1 $E_O = -33.23$ kcal.mole⁻¹ u.s. et $K_6 = K_1 = 0.238$, calculé sur la structure observée (Diag. 9), possède le même abscisse que le minimum obtenu après optimisation.

Le diagramme 6 illustre l'augmentation des constantes réticulaires en fonction de K_6 et K_1 décroissantes. On note que la variation de $a = b$ est de plus faible amplitude que celle de c . Le diagramme 7 montre l'augmentation des distances de contact $Br \cdots Br$ liée à la dilatation de c . Correspondant à $E_O^{\min}$, on relève les séparations $Br(1) \cdots Br(1)$, 3.562 Å et $Br(2) \cdots Br(3)$, 3.460 Å ; elles diffèrent de l'expérience de 0.066 et 0.257 Å. Néanmoins, elles restent inférieures à la distance de van der Waals normale 3.70 Å (16).

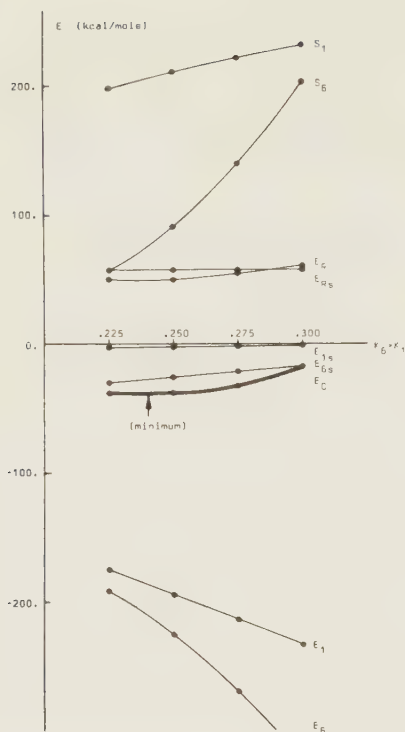


Diagramme 8 : Variations de l'énergie réticulaire et de ses composantes en fonction des constantes de convergence.

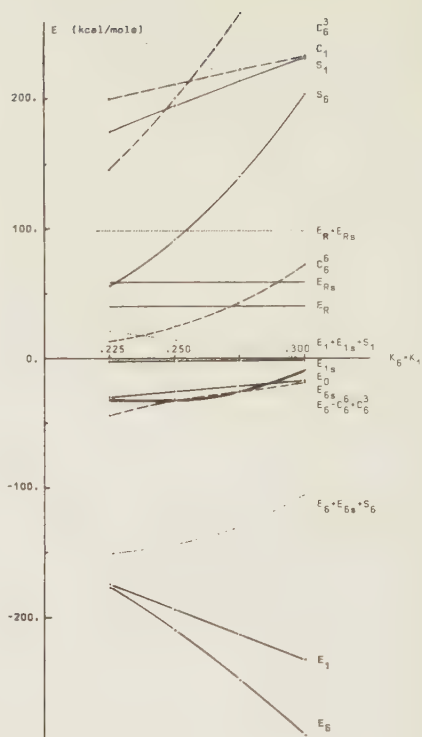


Diagramme 9 : Variations de l'énergie réticulaire et de ses composantes en fonction des constantes de convergence, les paramètres structuraux étant bloqués.

L'énergie du contact $\text{Br} \cdots \text{Br}$, à la distance observée, vaut 6.991 et 10.970 kcal·mole⁻¹ pour $\text{Br}(1) \cdots \text{Br}(1)$ et $\text{Br}(2) \cdots \text{Br}(3)$ respectivement. De ces valeurs où l'énergie coulombienne domine, on peut extraire la somme des termes attractifs et répulsifs, respectivement 1.054 et 4.489 kcal·mole⁻¹, qui représentent également des répulsions importantes. Ce caractère répulsif se retrouve dans les structures calculées. Malgré

la séparation sensiblement accrue, l'énergie reste supérieure à 6.5 et 7.3 kcal·mole⁻¹, respectivement pour Br(1)···Br(1) et Br(2)···Br(3).

S'opposant à la forte répulsion entre les deux bromes, une attraction intervient entre le carbone central d'une molécule et le brome de la molécule pointant vers elle. Dans le système C-Br···Br-C, l'énergie d'interaction ne mesure plus que 1.794 et 5.355 kcal·mole⁻¹, respectivement pour les deux contacts indépendants observés.

CONCLUSION

La discussion des résultats du chlorotriphénylméthane vaut également pour la structure isomorphe du bromotriphénylméthane, une simple comparaison des valeurs le prouve.

Seule remarque importante, la discordance entre l'empilement observé et calculé est amplifiée. Ce désaccord peut être attribué principalement au potentiel d'interaction Br···Br dont la source est un calcul de conformation moléculaire et non pas une paramétrisation sur l'empilement cristallin.

En définitive, le calcul de l'empilement moléculaire du bromotriphénylméthane convient de deux interactions Br···Br de longueurs différentes, mais toutes deux répulsives. L'énergie réticulaire et celle des contacts interhalogènes sont du même ordre de grandeur que pour le dérivé chloré. On note simplement que l'interaction coulombienne entre les deux bromes est plus faible par suite des charges atomiques plus petites sur le brome que sur le chlore; en revanche, le terme (exp-6) est plus grand.

CHAPITRE 3

GEOMETRIE DES LIAISONS CARBONE-CHLORE ET CARBONE-BROME

Corrélation entre la longueur de la liaison C-X et les angles valentiels C-C-X, et interprétation théorique au moyen d'un calcul quantique semiempirique (MINDO/3).

INTRODUCTION

Grandeurs dites normales et corrélations

Dans le but de rationaliser l'information structurale le chimiste s'est toujours efforcé de schématiser les situations dont un atome peut s'accomoder. Ainsi, en désignant des composés types ou par de larges moyennes, la stéréochimie descriptive a établi des valeurs caractéristiques pour les divers paramètres géométriques représentant une molécule : longueurs des liaisons, distances de contact non-liant, angles entre les liaisons et angles de torsion (1). Ces valeurs tiennent souvent lieu de valeurs de référence sans que les conditions de ce choix soient précisées avec exactitude (2).

L'utilité de telles géométries de référence n'est plus à démontrer puisqu'elles restent à la base des discussions dans les publications traitant de structure moléculaire. Cependant, chacun sait qu'il s'agit d'une première approximation, le reflet d'une certaine monotonie dans la géométrie moléculaire.

L'étude des déviations par rapport à la géométrie dite normale montre que, d'une manière générale, les variations des paramètres ne sont pas indépendantes les unes des autres. La recherche des corrélations existant entre les paramètres structuraux constitue donc un perfectionnement de l'analyse stéréochimique. Là encore on procède par approximation, la fonction de corrélation ne représentant que la valeur moyenne de la dépendance entre les paramètres.

On peut espérer que, de la même façon que les géométries normales sont associées à une représentation simple de la liaison chimique (1), les corrélations illustreront les divers facteurs mis en jeu lorsqu'on s'écarte de la géométrie dite normale (2).

Géométrie moléculaire et hybridation

Une constatation simple a servi de base à la stéréochimie : pour un groupement fonctionnel les longueurs de liaison et les angles entre elles varient peu d'un composé à un autre (3). Cela signifie que les longueurs des liaisons s'écartent rarement de certaines valeurs, généralement observées sur de petites molécules, et que les angles, tout en s'ouvrant ou en se fermant légèrement, gardent une valeur proche de 109° sur un carbone tétrasubstitué, 120° sur un carbone trisubstitué et 180° sur un carbone disubstitué, de telle sorte que les groupements liés au carbone se disposent dans l'espace aussi loin que possible l'un de l'autre.

Cette description illustre la théorie traditionnelle de la liaison chimique où interviennent les concepts de recouvrement des orbitales atomiques et de l'hybridation.

Les hybridations du carbone les plus symétriques sp^3 , sp^2 ou sp fixent les angles valentiels, les seules inconnues restent les longueurs des liaisons et les distances de contact non-liant, parfois séparées en une somme de rayons covalents et une somme de rayons de van der Waals (1).

Facteurs modifiant la géométrie idéale

Une série de facteurs affectent d'une manière sensible la géométrie moléculaire. Selon l'approche traditionnelle de la chimie organique, on reconnaît que les longueurs des liaisons sont modifiées par quatre facteurs au moins :

- délocalisation (résonance, hyperconjugaison, conjugaison)
- hybridation
- électro-négativité
- effets stériques.

Rares sont les molécules qui démontrent l'effet d'un de ces facteurs en l'absence des autres. Toutefois, dans certains cas l'un des facteurs prédomine (4,5).

Par exemple, la liaison carbone-halogène change sous l'effet de :

- la résonance (5) $C-X \rightleftharpoons C^+X^-$
- l'hybridation la longueur de la liaison C-X varie avec l'hybridation de l'atome de carbone (1,7)

(4)	C-H	C-Cl	C-Br
C(sp ³)	1.095	1.771	1.927 Å
C(sp ²)	1.071	1.711	1.875
C(sp)	1.058	1.631	1.795

- l'électronégativité (5), lorsque l'électronégativité des substituants du carbone s'accroît, l'électronégativité du carbone augmente aussi, contractant les orbitales, et la liaison C-X diminue (6).

	C-Cl
H ₃ C-Cl	1.780 Å
H ₂ ClC-Cl	1.772
HCl ₂ C-Cl	1.763
Cl ₃ C-Cl	1.755

- les effets stériques se manifestent particulièrement dans les molécules dites "encombrées".

Analyse conformationnelle théorique

Le développement des techniques expérimentales de détermination des structures a favorisé l'augmentation rapide du nombre de molécules connues. Cet accroissement des connaissances, altérant l'image pratique d'une géométrie fixe au profit de celle montrant un groupement fonctionnel aux paramètres variables dans certaines limites, appelle une meilleure compréhension de la structure de la liaison chimique.

Parallèlement, l'analyse conformationnelle théorique poursuit son essor vers une représentation idéale de la réalité physique répondant à la fois aux deux questions : quelle est la conformation d'une molécule donnée et quelle est la structure électro-nique correspondante ?

Elle présente un autre avantage de raisonner en termes d'énergie car elle est basée sur la minimisation de l'énergie moléculaire totale par rapport aux paramètres structuraux (18).

On doit donc attendre d'une méthode théorique convenable la description qualitative et quantitative des facteurs influençant la géométrie moléculaire ou une partie de celle-ci. Mais, malgré le perfectionnement des techniques de calcul, la précision espérée n'est pas telle que l'on puisse se passer d'une approche expérimentale. C'est dire qu'une analyse des données expérimentales conduisant à une relation empirique, telle que cette étude de la liaison C-X, n'est pas hors de propos.

GEOMETRIE DES LIAISONS C-Cl et C-Br

La structure moléculaire de plusieurs centaines de composés halogénés a été déterminée. Une information aussi vaste permet d'améliorer la connaissance de la géométrie de la liaison C-X.

Corrélation entre la longueur de la liaison C-X et les angles valentiels C-C-X

Dans la discussion des résultats expérimentaux, les auteurs comparent généralement les longueurs de liaison observées soit aux valeurs proposées pour les trois grandes classes $C(sp^3)-X$, $C(sp^2)-X$ et $C(sp)-X$, soit aux valeurs mesurées sur des produits analogues au leur. Un survol global de ces études montre une dispersion des longueurs de liaison C-X autour des valeurs de référence largement supérieure aux erreurs expérimentales.

Ce travail a pour but d'établir l'existence d'une corrélation entre deux paramètres structuraux : la longueur de la liaison C-X et les angles valentiels C-C-X.

Nomenclature

En associant aux longueurs de liaison normales les géométries angulaires tétraédriques, trigonales planes et linéaires, soit les hybridations sp^3 , sp^2 et sp du carbone, une nomenclature a été créée.

Par extension, vu la caractère arbitraire de la définition de l'hybridation, et par commodité, la nomenclature $C(sp^3)-X$, $C(sp^2)-X$, $C(ar)-X$ et $C(sp)-X$ désignera dans cette étude les liaisons entre les carbones aliphatiques, oléfiniques, aromatiques et acétyléniques, respectivement, et l'halogène chlore ou brome, quelles que soient les déformations angulaires par rapport à une géométrie idéale.

Définition des paramètres utiles à l'analyse des données

Les deux paramètres structuraux, longueur et angles de liaison décrivent complètement la géométrie du groupement halogéné s'il présente la symétrie idéale de sa classe, par exemple C_{3v} pour le groupe CH_3-X . Toute déformation entraîne une augmentation du nombre de paramètres nécessaires à une description complète du groupement considéré.

Une manière de se restreindre à deux paramètres consiste à formuler l'hypothèse de travail suivante : pour un carbone halogéné tertiaire, $C(sp^3)-X$, tout se passe comme si l'halogène X voit un cône formé par le carbone central au sommet et les trois autres carbones liés au carbone central C sur des génératrices. L'halogène n'est pas toujours situé sur l'axe du cône de révolution.

On appelle r la longueur de la liaison $C-X$ ($\bar{R}$) et θ l'angle d'ouverture du cône ($^\circ$), angle obtu. On nomme τ l'angle entre la direction de la liaison $C-X$ et l'axe du cône, il mesure la déformation par rapport au modèle idéal (Fig. 1). Lorsque la déformation est petite, θ vaut environ la moyenne des trois angles $C-C-X$.

Dans les autres classes : $C(sp^3)-X$ secondaire, où un des substituants est un hydrogène, $C(sp^3)-X$ primaire portant deux hydrogènes et $C(sp^2)-X$ terminal portant un hydrogène, il demeure

une certaine indétermination car la position cristallographique des hydrogènes n'est pas connue ou est déterminée avec une précision inférieure à celle des atomes lourds. Dans tous les cas, on ne tient compte que du squelette carboné. L'angle θ vaut la moyenne des deux angles C-C-X dans $C(sp^3)$ -X secondaire et l'angle C-C-X de $C(sp^3)$ -X primaire et de $C(sp^2)$ -X terminal; on ne calcule pas d'angle de déformation. Dans la classe $C(sp^2)$ -X, lorsque le second substituant est également un carbone on prend pour θ la moyenne des deux angles C-C-X et pour τ la moitié de la différence entre les angles C-C-X. (Fig. 1).

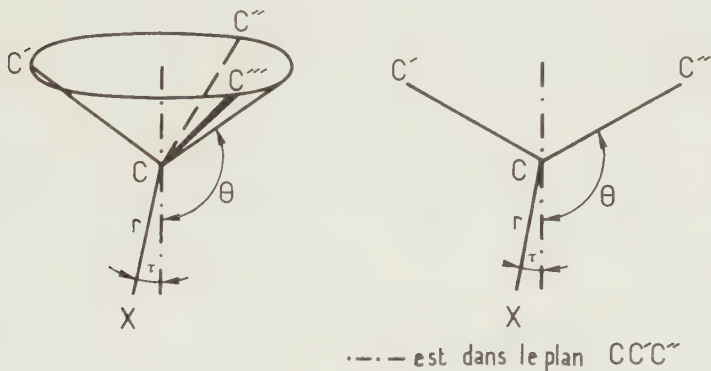


Figure 1

En anticipant quelque peu sur la suite de cet exposé, il est nécessaire de souligner ici qu'aucune corrélation n'ayant été mise en évidence entre l'angle de déformation τ et les deux autres paramètres structuraux, r et θ , le paramètre τ a été négligé. Cependant, on relèvera que la déformation τ par rapport au modèle idéal choisi atteint parfois une grandeur importante sur les dérivés aliphatiques mais dépasse rarement quelques degrés sur les dérivés oléphiniques ou aromatiques. La moyenne et entre parenthèse l'écart type, de la déformation vaut : sur $C(sp^3)$ -Cl, 7.8(8.6) $^\circ$, sur $C(sp^3)$ -Br, 7.9(5.8) $^\circ$, sur $C(sp^2)$ -Cl et $C(ar)$ -Cl, 1.2(1.1) $^\circ$ et sur $C(sp^2)$ -Br et $C(ar)$ -Br

ensembles, $1.3(1.1)^{\circ}$.

Recherche des données

Les références aux données expérimentales, soit la longueur de la liaison C-X et les angles C-C-X et C-C-C, sont extraites de (9) et couvrent les années 1935 à 1975 (10). Elles rassemblent les structures des composés organiques mono- ou polyhalogénés, à l'exclusion des sels ioniques, déterminées par la méthode aux rayons-X pour la grande majorité, quelques structures résultant d'une analyse par diffraction neutronique, dont la précision sur r est meilleure que $0.025 \text{ \AA}$ et dont les paramètres ne sont, pour la plupart, pas corrigés pour le mouvement thermique, quoique mesurés à la température ambiante. Ces quelques critères, choisis dans le dessein de créer une certaine uniformité de l'échantillonnage tout en retenant le maximum des données disponibles ont permis de recueillir 411 structures moléculaires de produits contenant du chlore ou du brome. Elles réalisent 418 liaisons C-Cl et 307 liaisons C-Br réparties dans les classes traditionnelles.

Une table des données est disponible (voir référence 10).

Régressions linéaires r en fonction de θ

Les figures 2 à 15 montrent la répartition de r en fonction de θ dans les diverses classes de composés. Chaque point figure une liaison C-X, r, avec son erreur standard, $\sigma(r)$, et l'angle θ correspondant avec son erreur standard, $\sigma(\theta)$, pris comme la moyenne des $\sigma(\text{C-C-X})$. L'expression graphique des σ , segments de droite horizontal et vertical, centrés sur la moyenne et figurant 2σ , n'apparaît que pour des $\sigma(r) > 0.004 \text{ \AA}$ et $\sigma(\theta) > 0.4^{\circ}$.

Malgré la dispersion des points, il est possible de faire passer une droite de régression convenable, $r = a_0 + a_1 \cdot \theta$, à travers chaque classe de composés suffisamment peuplée, C(sp³)-X primaire, secondaire et tertiaire, C(sp²)-X et C(ar)-X.

La méthode de calcul statistique choisie présente la particularité de considérer les erreurs sur les deux variables, r et θ ,

Tableau 1 : Régressions linéaires, $r = a_0 + a_1 \cdot \theta$

Chlorures

	a_0	a_1	a'_0	a'_1	ρ	$r(\hat{A}), \theta (^\circ)$
C(sp ³)-Cl						
primaire	2.51(27)	-0.0064(24)	2.53	-0.0067(23)	0.47	31
secondaire	2.51(13)	-0.0064(12)	2.40	-0.0055(10)	0.67	43
tertiaire	2.67(8)	-0.0079(7)	2.71	-0.0083(6)	0.88	55
(général)	2.67(6)	-0.0079(5)	2.65	-0.0077(5)	0.82	129
C(sp ²)-Cl						
	2.30(6)	-0.0048(5)	2.24	-0.0043(5)	0.80	52
C(ar)-Cl	3.37(14)	-0.0137(12)	3.25	-0.0127(10)	0.68	176
C-Cl	2.57(3)	-0.0070(2)	2.55	-0.0068(2)	0.87	357

Bromures

C(sp ³)-Br						
primaire	2.73(25)	-0.0069(23)	2.65	-0.0062(27)	0.47	22
secondaire	2.50(9)	-0.0049(8)	2.52	-0.0050(8)	0.64	57
tertiaire	3.24(16)	-0.0116(14)	3.20	-0.0112(15)	0.86	26
(général)	2.71(8)	-0.0068(8)	2.69	-0.0065(8)	0.64	105
C(sp ²)-Br	2.49(16)	-0.0050(14)	2.50	-0.0051(13)	0.63	28
C(ar)-Br	3.49(16)	-0.0134(13)	3.37	-0.0124(14)	0.59	163
C-Br	2.78(3)	-0.0074(3)	2.79	-0.0075(3)	0.85	296

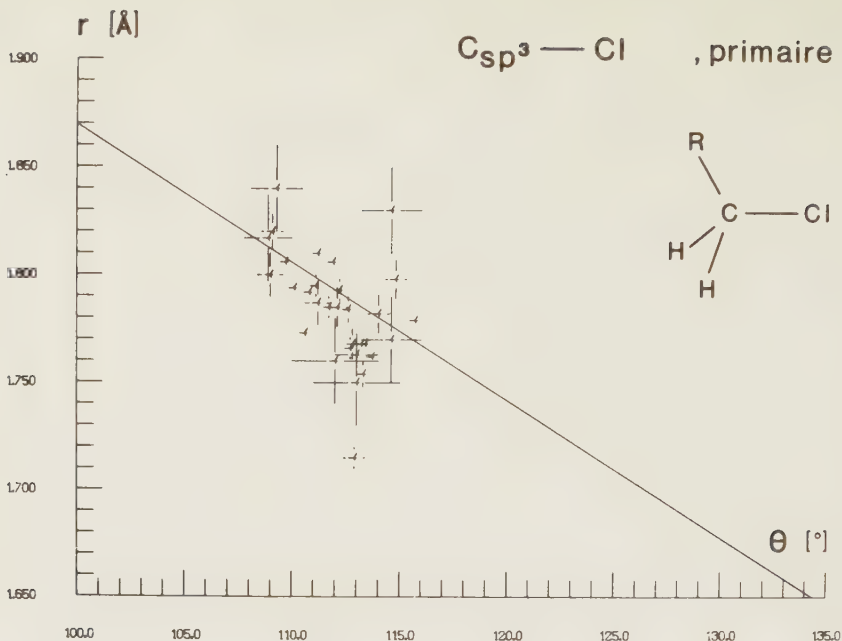
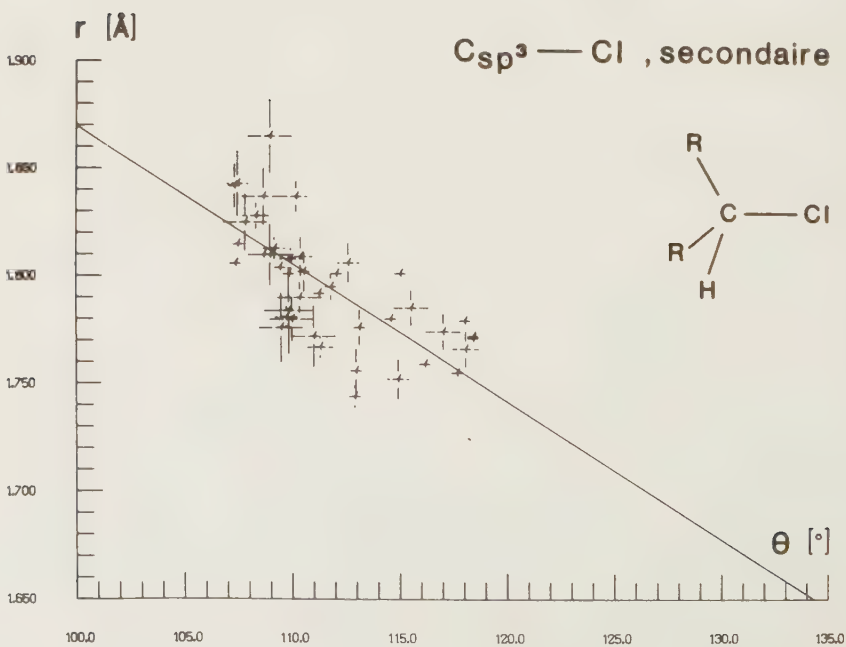


Figure 2

Figure 3



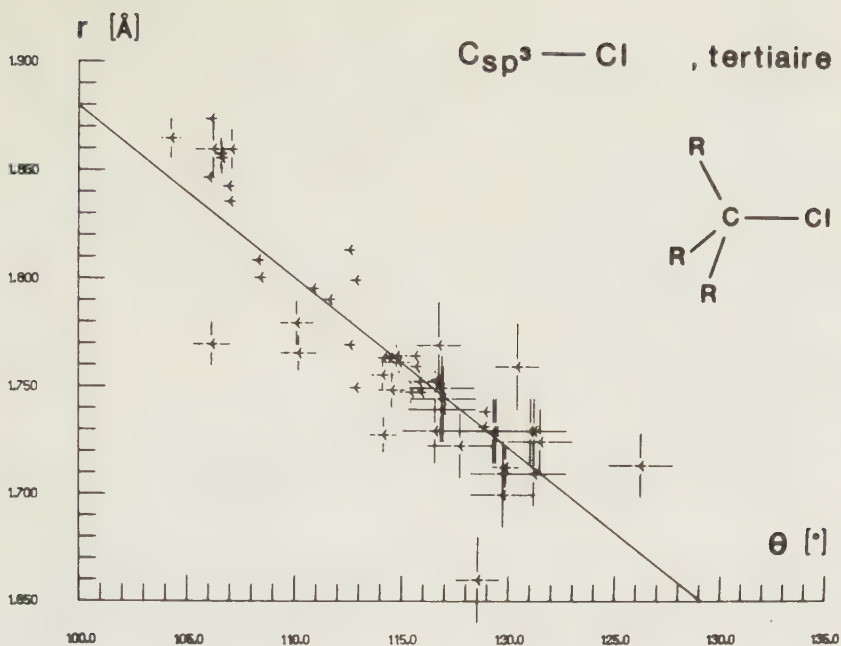
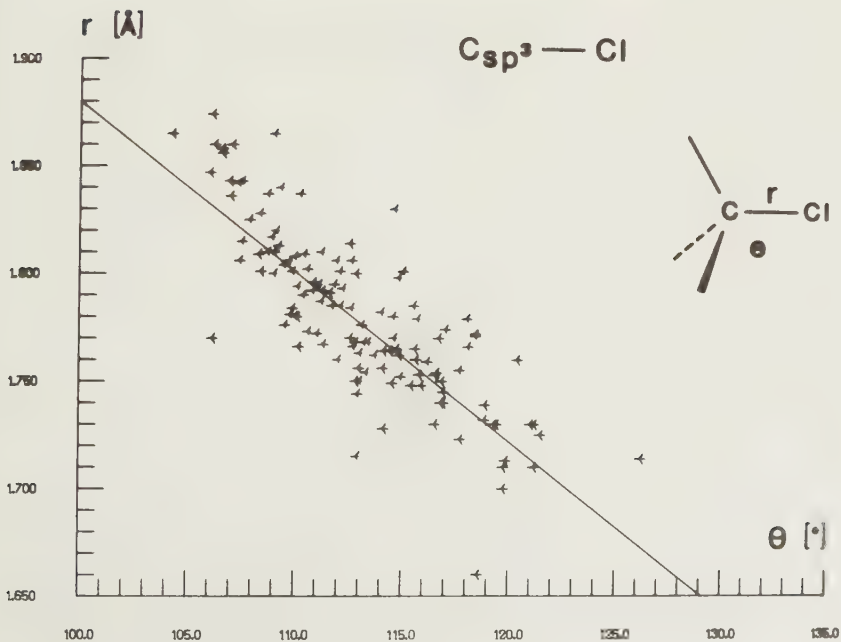


Figure 4

Figure 5



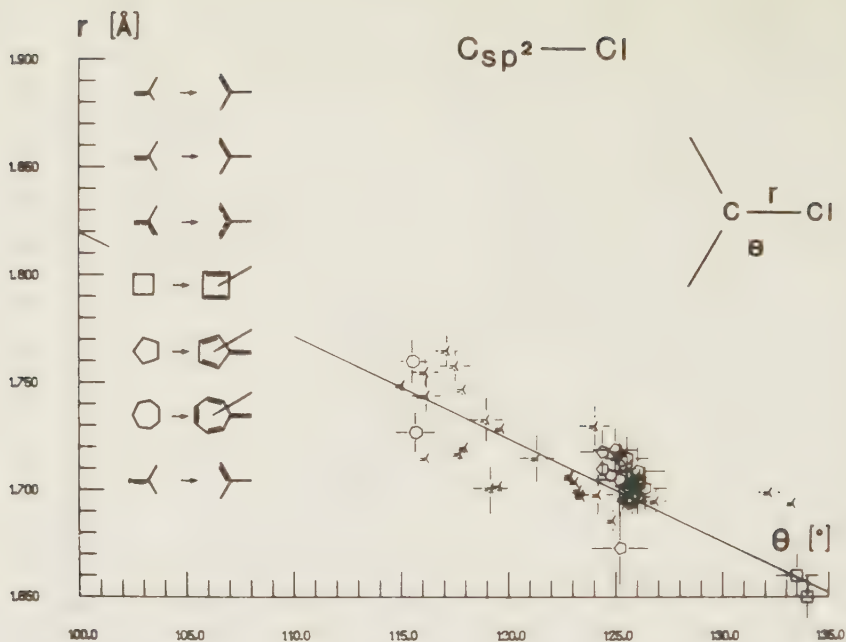
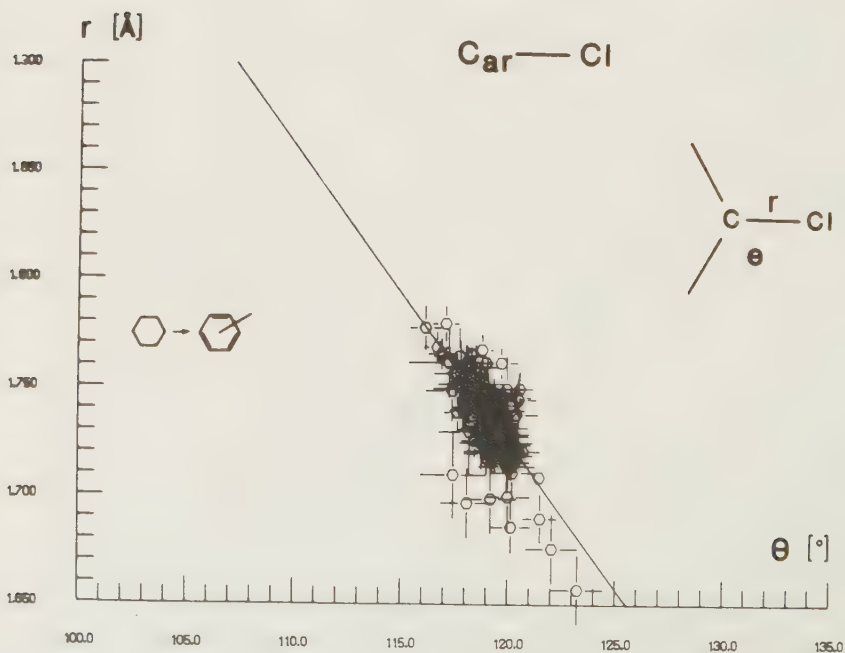


Figure 6

Figure 7



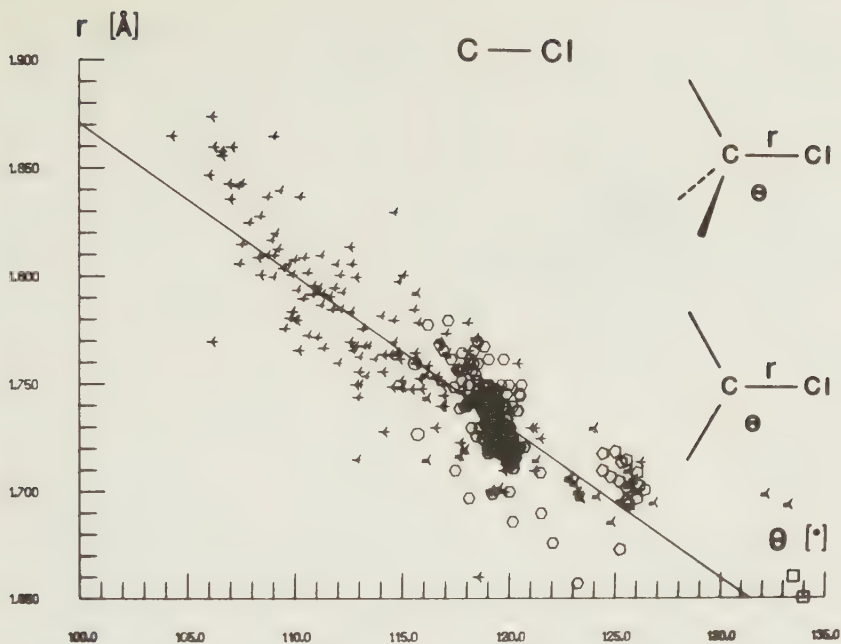
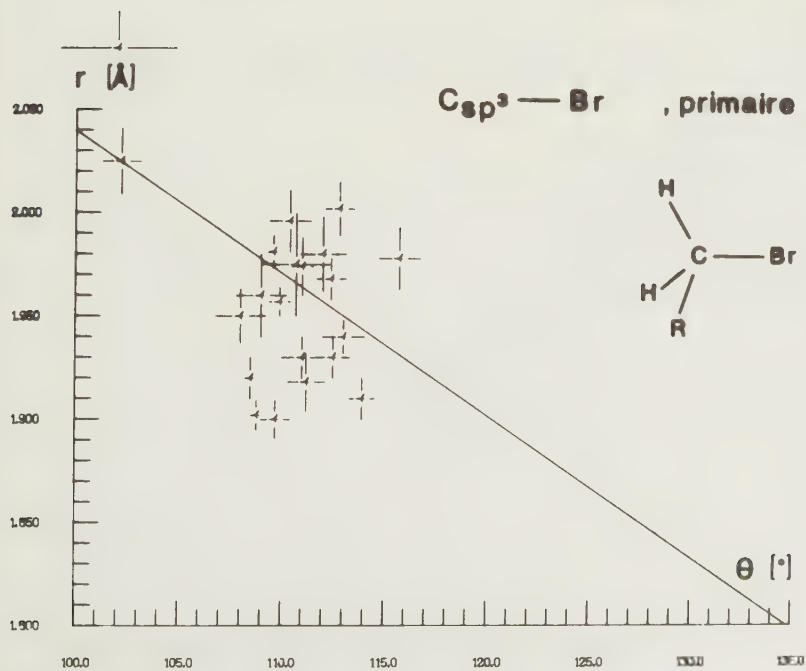


Figure 8

Figure 9



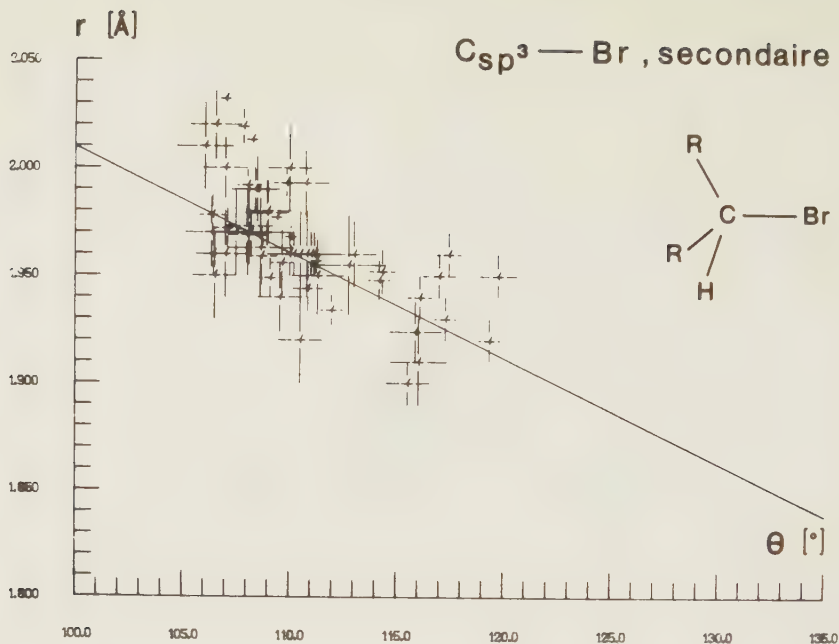
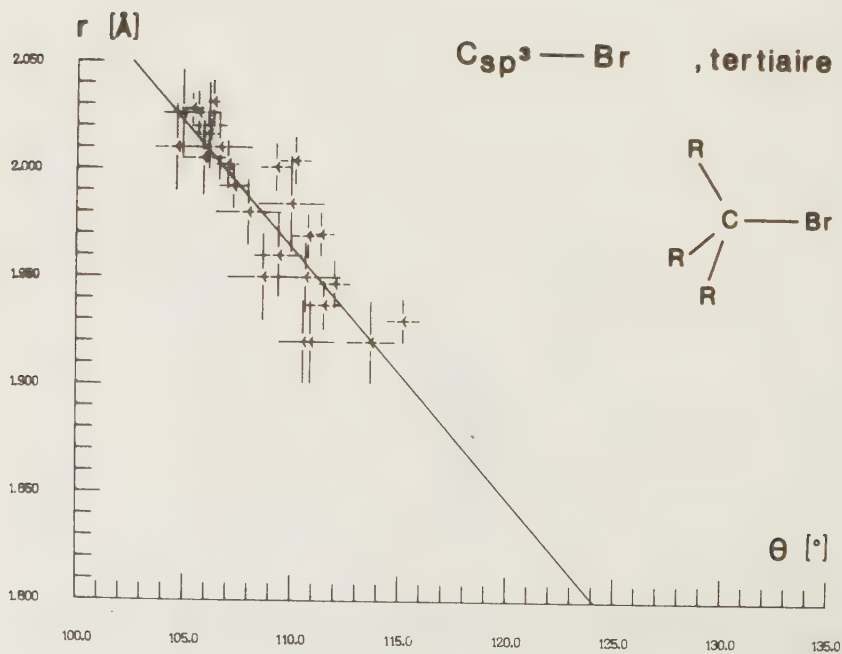


Figure 10

Figure 11



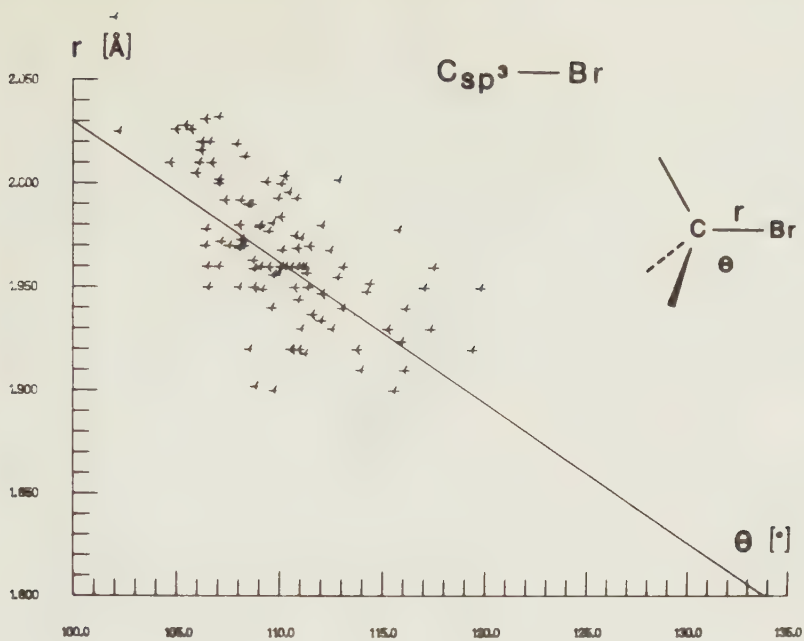
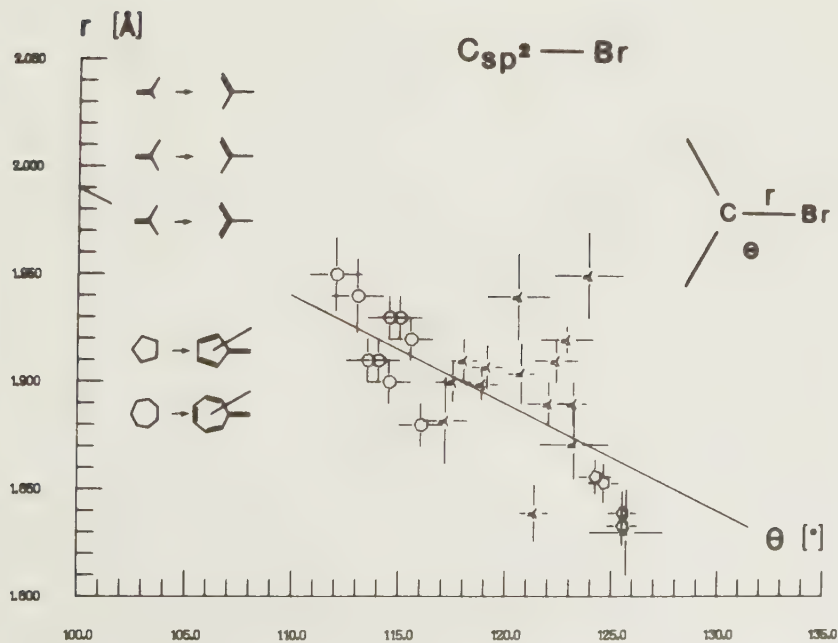


Figure 12

Figure 13



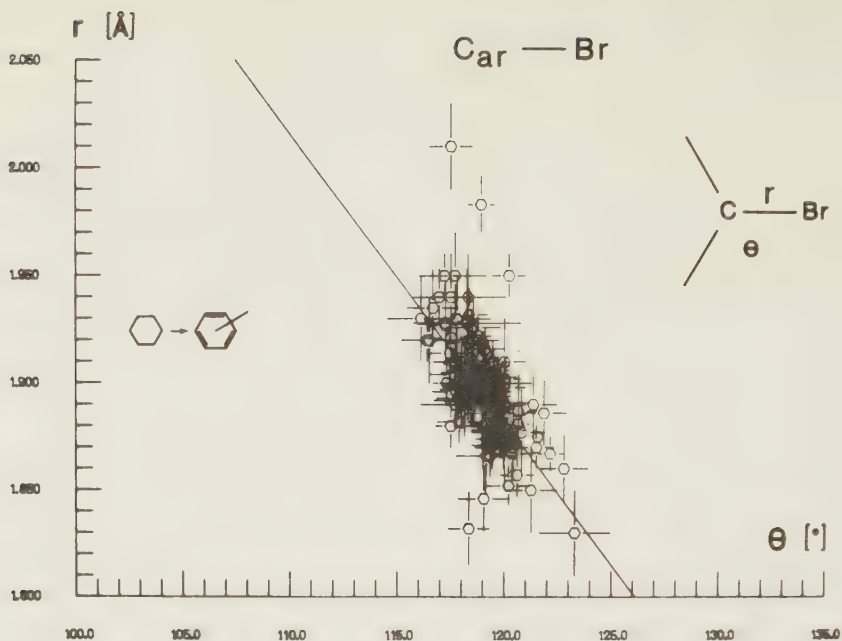
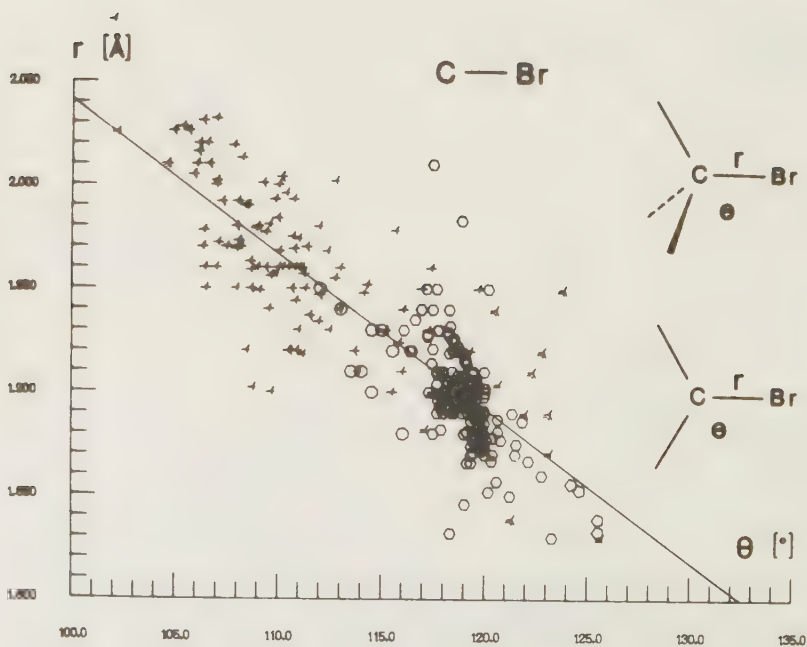


Figure 14

Figure 15



pour calculer les paramètres de la fonction de régression, a_0 et a_1 , et leurs erreurs standards, $\sigma(a_0)$ et $\sigma(a_1)$, (25).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1.

En outre, un calcul de régression linéaire simple, non pondéré, s'est avéré nécessaire car il se prête à une série de tests rapides sur la validité des résultats obtenus. Les coefficients de la droite, a_0' et a_1' , l'erreur standard sur a_1' , $\sigma(a_1')$, le coefficient de corrélation ρ , ainsi que le nombre d'observations N , sont également rapportés dans le tableau 1.

Les composés chlorés ou bromés forment un ensemble hétéroclite de molécules où l'halogène, en tant que groupement fonctionnel, perturbe la géométrie du carbone porteur, mais subit également l'influence du reste de la molécule. Il en résulte, sur les structures moléculaires observées, des variations perceptibles des longueurs des liaisons d'une part et des angles entre les liaisons d'autre part, mais aussi des distances de contact non-liant et des angles de torsion qui ne sont pas considérés ici.

Sans recourir à une estimation quantitative précise des facteurs modifiant la géométrie du site halogéné, la corrélation entre la longueur de la liaison C-X et les angles valentiels C-C-X indique le sens général et l'amplitude moyenne des déformations.

D'un point de vue statistique, toutes les corrélations établies sont significatives au seuil de 5 % (16), mais l'accord est sensiblement moins bon en ce qui concerne les classes $C(sp^3)$ -X primaires. De plus, une comparaison des coefficients a_1' montre des différences significatives, au seuil de 5 %, entre les pentes des diverses grandes classes. Toutes les régressions, $C(sp^3)$ -X, $C(sp^2)$ -X et $C(ar)$ -X diffèrent entre elles, à l'exclusion de $C(sp^3)$ -Br et $C(sp^2)$ -Br. De la même manière, la régression $C(ar)$ -X est différente de la régression C-X générale, portant sur toutes les liaisons C-X simultanément, alors que la régression $C(sp^3)$ -X reste comparable; la régression $C(sp^2)$ -Cl s'écarte sensiblement de la droite C-Cl globale mais $C(sp^2)$ -Br se situe au voisinage de C-Br globale. Par ailleurs, on remarque une très grande similitude entre les erreurs standards $\sigma(a_1)$ et $\sigma(a_1')$ calculées par

les deux méthodes.

Le résultat principal de cette analyse est la corrélation observée entre r et θ pour le groupement fonctionnel $C(sp^3)-Cl$ tertiaire. Elle montre clairement que la liaison $C-Cl$ s'allonge lorsque l'angle θ se ferme et inversement se raccourcit lorsque θ s'ouvre. Parmi les composés connus à ce jour, la liaison $C(sp^3)-Cl$ tertiaire peut prendre des valeurs aussi longues que $1.88 \text{ \AA}$ et aussi courtes que $1.70 \text{ \AA}$, accompagnées d'angles mesurant 104° pour le plus fermé et 125° pour le plus ouvert, environ.

A l'intérieur de ce domaine, la droite de corrélation accuse une diminution de $0.0079 \text{ \AA}$ par degré, (Fig. 4).

Les déviations moyennes des points expérimentaux par rapport à la droite de régression sont de l'ordre de $0.023 \text{ \AA}$ et 2.9° ; valeurs supérieures aux erreurs expérimentales. Par conséquent la corrélation n'illustre que la variation majeure des paramètres structuraux, des variations mineures affectant la longueur de la liaison ou les angles valentiels selon un processus qui échappe au modèle choisi, lequel repose sur l'idée développée dans la partie théorique, que le changement de la longueur de la liaison est associé essentiellement à une modification de l'hybridation du carbone lorsque les angles $C-C-X$ varient. Toutefois, ni la fonction de corrélation linéaire adoptée, ni la démarche suivie (utilisation de toutes les liaisons $C-X$ observées sans restriction quant à leur environnement) n'implique un fondement théorique précis. Cependant, devant la répartition assez diffuse des points et face aux approximations contenues dans le modèle, la droite de régression constitue déjà une description satisfaisante des faits; opter pour une fonction plus complexe serait hasardeux.

La pente de la corrélation dans les classes $C(sp^3)-Cl$ primaire (Fig. 2) et secondaire (Fig. 3) est semblable à la pente de la régression $C(sp^3)-Cl$ tertiaire (Fig. 4). Cela justifie le calcul d'une seule fonction de corrélation pour $C(sp^3)-Cl$ en général. Elle indique une diminution de $0.0079 \text{ \AA}$ pour une augmentation des angles valentiels de 1° (Fig. 5).

Pour le groupement $C(sp^2)-Cl$, la régression trouvée présente une pente inférieure à celle de $C(sp^3)-Cl$. Elle dénote une diminution de $0.0048 \text{ \AA}$ par degré dans un domaine de liaisons variant de 1.78 à $1.65 \text{ \AA}$ pour des angles passant de 115 à 135° environ. (Fig. 6). Calculée sans inclure les liaisons $C(ar)-Cl$ dont le nombre élevé risque de fausser le résultat, elle passe tout de même à proximité du centre de gravité de cette dernière classe. Comme pour le groupement $C(sp^3)-Cl$, on peut estimer que le changement d'hybridation est la source principale des modifications géométriques.

Mais la régression tracée pour $C(ar)-Cl$ atteste l'importance des autres facteurs. En effet, sa pente de $0.0137 \text{ \AA}$ par degré, supérieure à celle de $C(sp^2)-Cl$, répond de la présence de facteurs qui influencent avant tout la longueur de la liaison (Fig. 7).

Pour les bromures, les faits sont moins nets. Plusieurs points s'écartent notablement des droites de régression. Seul le groupement $C(sp^3)-Br$ tertiaire dessine une relation bien définie entre la longueur et les angles de liaison. La variation est de $0.0116 \text{ \AA}$ par degré (Fig. 11). La corrélation $C(sp^3)-Br$ primaire présente un seuil de confiance plus faible que les autres corrélations (Fig. 9). La corrélation $C(sp^3)-Br$ secondaire démontre une pente significativement différente, au seuil de 5 %, de celle du groupement tertiaire (Fig. 10). Ce comportement divergeant des deux classes est difficile à interpréter. C'est pourquoi la régression générale présente plus d'intérêt que les corrélations partielles. Elle indique une pente de $0.0068 \text{ \AA}$ par degré, dans un domaine de liaisons étendu de 2.08 à $1.90 \text{ \AA}$ et d'angles valentiels entre 102 et 120° (Fig. 12).

Le groupement $C(sp^2)-Br$ présente les mêmes caractéristiques que $C(sp^2)-Cl$. Il révèle une variation de $0.0050 \text{ \AA}$ par degré dans une plage de 1.95 à $1.83 \text{ \AA}$ et de 112 à 126° (Fig. 13).

La liaison $C(ar)-Br$ démontre une pente de $0.0134 \text{ \AA}$ par degré (Fig. 14). La corrélation est suffisante pour confirmer la remarque de James et Williams au sujet de la dépendance

de C(ar)-Br sur les autres substituants du noyau phénylique. De leur étude de la liaison C(ar)-Br moyenne (14), il ressort une déviation des valeurs par rapport à la moyenne plus importante que ne le laisserait prévoir les écarts types observés. Cela peut être l'indication d'une sous-estimation uniforme des écarts types expérimentaux, mais aussi d'une variation perceptible de la longueur de la liaison C-Br autour de la moyenne. Cette dernière remarque est confirmée par la corrélation décrite ici.

La validité de la corrélation empirique entre la longueur de la liaison C-X et les angles valentiels serait moindre si l'on n'observait pas une relative similitude entre les droites de régression des chlorures et des bromures. Dans les classes correspondantes la pente prend des valeurs semblables : -0.0079 pour C(sp³)-Cl et -0.0068 pour C(sp³)-Br, -0.0048 pour C(sp²)-Cl et -0.0050 pour C(sp²)-Br, -0.0137 pour C(ar)-Cl et -0.0134 pour C(ar)-Br.

En effet, les propriétés atomiques des halogènes chlore et brome ne présentent pas des différences telles que leur comportement soit vraiment divergent. Il semble donc normal que la variation de la longueur de la liaison C-X qui accompagne un changement des angles valentiels soit, sur une échelle relative, d'une amplitude comparable pour les chlorures et les bromures; qu'il s'agisse de molécules isologues sur lesquelles on a échangé le chlore et le brome, ou de molécules diverses comme c'est le cas pour la plupart de celles étudiées ici.

Les diagrammes 8 et 15 montrent la répartition régulière des distances en fonction des angles sur toutes les classes simultanément. Les longueurs des liaisons C(sp³)-X courtes sont du même ordre de grandeur que les liaisons C(sp²)-X longues, voire normales, pour des angles valentiels semblables.

Le chevauchement des grandes classes de liaison carbone-halogène aliphatique, oléfinique et aromatique incite à penser qu'une seule corrélation empirique générale couvrant C(sp³)-X, C(sp²)-X et C(ar)-X conviendrait.

Bien qu'il existe quelque différence sensible entre les pentes des corrélations établies individuellement pour chaque classe, la corrélation générale est significative au seuil de 5 %. Et, si elle atténue les caractéristiques propres à chaque classe, en particulier la charnière existant entre les classes $C(sp^3)-X$ et $C(sp^2)-X$, elle semble décrire correctement les faits observés. Les erreurs standards sur les paramètres de la droite de régression sont inférieures à celles des régressions particulières, mais ceci n'est pas sans relation avec les limites plus étendues de la corrélation.

En définitive, dans un esprit didactique et schématique, on peut assurément retenir les propriétés de la corrélation générale entre la longueur de la liaison C-X et les angles valentiels C-C-X des classes $C(sp^3)-X$, $C(sp^2)-X$ et $C(ar)-X$ réunies, (Tab. 1).

L'équation s'écrit :

$$\begin{aligned} \text{pour la liaison C-Cl} \quad r &= 2.57 - 0.0070 \cdot \theta, \quad r(\text{\AA}), \theta(^{\circ}) \\ \text{pour la liaison C-Br} \quad r &= 2.78 - 0.0074 \cdot \theta \end{aligned}$$

Ces deux corrélations forment deux droites presque parallèles, distantes de 0.17 Å, soit approximativement la différence entre les rayons covalents du chlore et du brome déterminée par Pauling pour cette paire d'halogènes liés à un carbone aliphatique ou oléfinique, 0.15 Å (24).

De plus, les deux droites passent par les valeurs moyennes communément admises :

	r	θ		r	θ
$C(sp^3)-Cl$	1.79 Å	112°	$C(sp^3)-Br$	1.97 Å	110°
$C(sp^2)-Cl$	1.72 Å	122°	$C(sp^2)-Br$	1.89 Å	120°
$C(ar)-Cl$	1.74 Å	119°	$C(ar)-Br$	1.90 Å	119°

Cependant, la corrélation générale montre que, contrairement à l'image traditionnelle, la liaison carbone-halogène se compose moins de valeurs discrètes des longueurs et des angles que d'un ensemble continu s'étendant sur 0.25 Å et 35°, $C(sp)-X$ mise à part.

PARTIE THEORIQUE

Analyser, en faisant appel à la théorie de la liaison chimique, les facteurs qui imposent une géométrie particulière à chaque molécule étudiée dans ce travail serait fastidieux, mais représenterait certainement le seul moyen d'affirmer le sens physique des corrélations établies et les raisons de la dispersion des points au voisinage des droites de régression. (On garde en mémoire le caractère complexe des molécules considérées).

C'est pourquoi la partie théorique se restreint à l'étude de molécules simples, si possible de haute symétrie, dans la classe $C(sp^3)-Cl$. La première partie expose le point de vue traditionnel tandis que la seconde partie présente les résultats de la mécanique quantique produits par une méthode semiempirique (MINDO/3).

Point de vue traditionnel

Diverses études de la liaison carbone-halogène, résumées dans le traité "The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond" (5), montrent que la longueur de la liaison C-X varie sous l'effet de plusieurs facteurs ainsi qu'il a été mentionné dans l'introduction. Les résultats expérimentaux suggèrent que l'hybridation du carbone est le facteur prédominant, les autres facteurs étant responsables des effets secondaires qui influencent la longueur de la liaison. Cette appréciation repose sur la démonstration par Dewar en 1960 d'une relation linéaire satisfaisante entre les longueurs de liaison normales $C(sp^3)-X$, $C(sp^2)-X$ et $C(sp)-X$ et le pourcentage de caractère s dans les orbitales hybridées du carbone (12) calculé de manière traditionnelle : chaque orbitale atomique hybridée est représentée par $s + \lambda p$, λ est le coefficient de mélange et $1/(1 + \lambda^2)$ est le caractère s. Cette relation traduit le fait que l'orbitale 2s du carbone possède un rayon moyen plus petit que 2p, son énergie étant plus basse. La dimension des orbitales hybrides doit aussi varier dans l'ordre $sp < sp^2 < sp^3$ et pour assurer un recouvrement optimal la séparation internucléaire suit cet ordre.

Peut-on généraliser cette relation entre longueurs de liaisons normales et caractère s du carbone et l'utiliser pour expliquer

la corrélation entre distances de liaison C-X et angles valentiels C-C-X ?

Soit par exemple un carbone tertiaire lié à un halogène, $C(sp^3)-X$. Un modèle simplifié pour illustrer ce qui se passe dans la corrélation longueur de liaison + angles valentiels consiste à déformer le carbone tétraédrique en ouvrant ou en fermant les angles C-C-X tout en maintenant la symétrie ternaire selon l'axe C-X. Les angles C-C-C et C-C-X sont reliés entre eux par l'expression :

$$3 \sin^2(C-C-X) = 2 (1 - \cos\theta(C-C-C))$$

De plus, en désignant une équation simple pour relier le caractère p à la déformation angulaire (17),

$$1 + \lambda_{CC}^2 \cos\theta(C-C-C) = 0$$

il est possible de trouver le caractère s dans la liaison C-X en fonction des angles C-C-X,

$$1 + \lambda_{CC}^2 \cos\theta(C-C-C) = 0 \quad \text{donne } \lambda_{CC}, \text{ et}$$

$$3 / (1 + \lambda_{CC}^2) + 1 / (1 + \lambda_{CX}^2) = 1$$

permet de calculer le caractère s dans la liaison C-X, exprimé par la fraction :

$$1 / (1 + \lambda_{CX}^2)$$

La molécule de 1-chlorocubane est un modèle imaginé pour représenter les molécules possédant des angles C-C-X voisins de 125° , soit une distance C-Cl estimée de $1.70 \text{ \AA}$. En se basant sur la géométrie angulaire, on calcule au moyen des équations ci-dessus un caractère s du carbone dans la liaison C-X proche de 100 % et l'on trouve sur le diagramme de Dewar, (12), que la liaison C-Cl correspondant à cette hybridation devrait être plus courte qu'une liaison $C(sp)-Cl$. Par contre, en partant de la longueur de la liaison C-Cl de $1.70 \text{ \AA}$ on interpole sur le même diagramme un caractère s de 40 % environ, hybridation donnée par des angles C-C-X de 114° selon les équations ci-dessus.

La discordance entre ces deux résultats pourrait suggérer l'existence de liaisons tordues, "banana bonds" (17), mais en aucun cas n'en donner la preuve. Elle illustre plutôt les difficultés d'expliquer un phénomène touchant à la distribution électronique dans une molécule au moyen de concepts traditionnels tels que la représentation localisée de la liaison chimique en termes de fonction à deux électrons construite à partir d'orbitales atomiques hybridées situées sur les deux centres liés. En effet, il n'existe pas de raison théorique pour que l'orbitale atomique s du carbone participe à 25 % dans une liaison $C(sp^3)-X$, à 33 % dans une liaison $C(sp^2)-X$, à 50 % dans une liaison $C(sp)-X$ ou à tout autre pourcentage prédéterminé par la géométrie angulaire uniquement.(8).

Résultats de la mécanique quantique semiempirique (MINDO/3)

Pour surmonter les difficultés rencontrées tant sur le plan expérimental par manque de molécules simples et homologues permettant d'étudier un fait particulier qu'au niveau de l'interprétation des résultats au moyen des concepts traditionnels, il a paru nécessaire de recourir à une méthode d'analyse conformationnelle théorique basée sur un traitement semiempirique de la mécanique quantique du type : orbitales moléculaires et champ auto-cohérent, (SCF-MO).

Cette méthode, MINDO/3, permet selon son auteur un traitement des structures moléculaires et de la réactivité suffisamment simple, précis et correct pour autoriser l'exploration de domaines inaccessibles à l'expérience (19).

Il n'est pas utile de reprendre ici l'exposé du fondement théorique de MINDO/3 déjà fait sous forme condensée dans (30). Cependant, on retiendra que l'expression de l'énergie totale d'une molécule comporte cinq groupes de composantes : les répulsions interélectroniques coulombiennes, les attractions électron-coeur, les répulsions coeur-coeur, les termes d'échange à un centre et les termes d'échange à deux centres. Selon l'approximation MINDO/3, la paramétrisation est ajustée pour reproduire les données expérimentales (géométrie moléculaire et chaleur de formation). Le programme sur ordinateur calcule automatiquement la géométrie

et l'énergie d'une molécule en minimisant l'énergie par rapport à tous les paramètres structuraux.

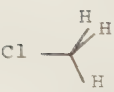
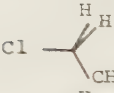
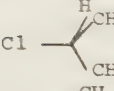
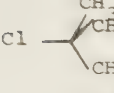
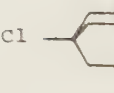
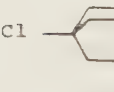
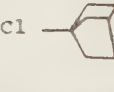
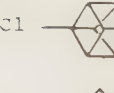
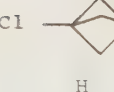
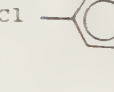
Pour des raisons de facilité de calcul, un certain nombre de molécules de haute symétrie ont été choisies, qui présentent un éventail d'angles C-C-Cl dans les limites de 100 à 125°. Ce sont : le chlorure de tert-butyle, le 1-chloroadamantane, le 1-chlorobicyclo[2.2.2.]octane, le 4-chloronortricyclène, le 1-chlorocubane et le 1-chlorobicyclo[1.1.1.]pentane, six molécules possédant un axe de symétrie d'ordre 3 auxquelles s'ajoutent le chlorure de méthyle et trois molécules présentant la symétrie du miroir, le chlorure d'éthyle, le chlorure d'isopropyle et le chlorure de cyclopropyle, et finalement un représentant de la classe C(ar)-Cl, le chlorobenzène.

En soumettant chaque molécule au programme MINDO/3, dans la paramétrisation de Bingham, Dewar et Lo (19), on obtient la géométrie complètement optimisée en tenant compte de la symétrie et les diverses composantes de l'énergie des molécules dans leur état fondamental. Les temps de calcul, sur ordinateur CDC 3800, varient entre quelques minutes et approximativement une heure pour les grandes molécules, malgré les restrictions dues à la symétrie.

La plupart des molécules analysées ici, dont on ne connaît pas la structure précise aux rayons-X mais qui sont de bons modèles pour les molécules incluses dans les régressions, ont été étudiées par spectrométrie micro-ondes et, bien qu'il existe une petite différence entre les géométries obtenues par diffraction aux rayons-X et par spectrométrie micro-ondes, une comparaison reste valable. Le tableau 2 offre un résumé des géométries calculées et observées.

La précision des calculs MINDO/3 est celle attendue habituellement : de l'ordre de 0.02 Å sur les longueurs de liaison et quelques degrés sur les angles valentiels (20). Dans les deux séries de composés, chlorure de tert-butyle, 1-chloroadamantane, 1-chlorobicyclo[2.2.2.]octane, 4-chloronortricyclène, 1-chlorobicyclo[1.1.1.]pentane et chlorure d'éthyle, d'isopropyle,

Tableau 2 : Longueurs calculées et observées de la liaison C-Cl

	MINDO/3		Micro-ondes		Réf.
	r (Å)	θ (°)	r (Å)	θ (°)	
	1.744		1.781(1)		a
	1.775	113.7	1.788(2)	111.2(8)	b
	1.810	107.5	1.798(8)	109.4(3)	c
	1.846	102.9	1.828(5)	107.3(3)	d
	1.812	109.7	1.790(2)	(109.5)	e
	1.810	110.2			f
	1.794	115.6	1.763	115.7(10)	g
	1.778	124.7			
	1.781	126.0	1.761(12)	126.2	h
	1.768	122.3	1.740(3)	118.7(3)	i
	1.766	119.3	1.740(1)	119.3	j

Références :

- a) R. H. Schwendeman & J. D. Kelly, J. chem. Phys. 42, 1132(1965)
- b) R. H. Schwendeman & G. D. Jacobs, J. chem. Phys. 36, 1245(1962)
- c) F. L. Tobiasson & R. H. Schwendeman, J. chem. Phys. 40, 1014(1964)
- d) W. Braun, H. Güther, H. Umbrecht & W. Zeil, Z. Phys. Chem. 93, 247(1974)
- e) D. Chaldwick, A. C. Legon & D. J. Millen, J. chem. Soc (A), 1116(1968)
- f) E. Nivota, J. mol. Spectrosc. 38, 367(1971)
- g) V. W. Laurie & W. M. Stigliani, J. Amer. chem. Soc. 95, 4154(1973)
- h) K. W. Cox & M. D. Harmony, J. mol. Spectrosc. 36, 34(1970)
- i) R. H. Schwendeman, G. D. Jacobs & T. M. Krigas, J. chem. Phys. 40, 1022(1964)
- j) A. Domenicano, A. Vaciago & C. A. Coulson, Acta cryst. B31, 1630(1975), (Géométrie moyenne de la liaison C(ar)-Cl calculée à partir de structures par R-X).

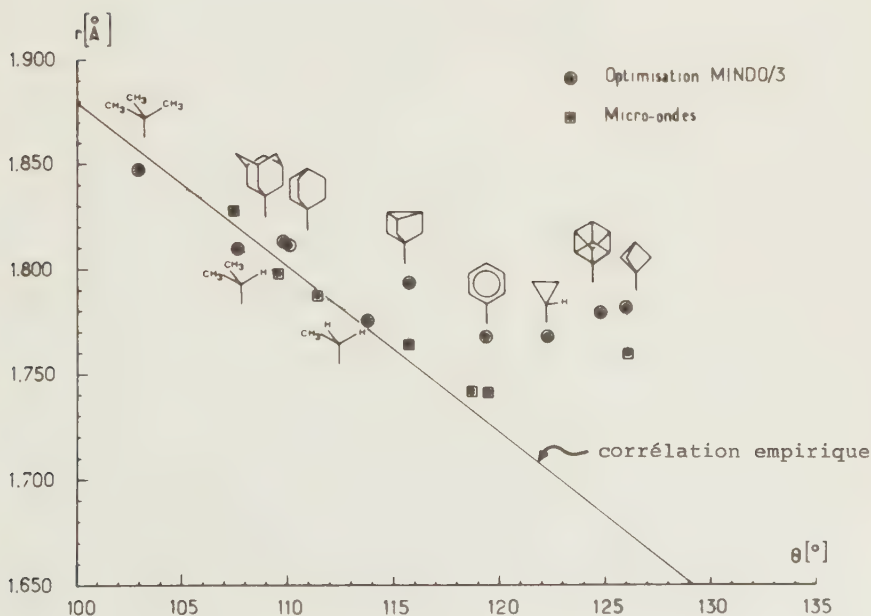


Figure 16

de tert-butyle et de cyclopropyle, les calculs prédisent correctement l'évolution globale des longueurs et des angles de liaison. Toutefois, on note quelques tendances générales : pour les composés polycycliques pontés les erreurs sur les longueurs de liaison croissent en même temps que les angles valentiels C-C-Cl alors que ces derniers sont évalués avec exactitude. Dans la série homologue les longueurs de liaison sont sous-estimées pour les chlorures de méthyle et d'éthyle et sur-estimées pour les chlorures d'isopropyle et de tert-butyle, les angles suivant l'ordre inverse.

Reportées sur la figure 16 montrant la corrélation empirique dans la classe $C(sp^3)-Cl$, les valeurs expérimentales et théoriques correspondantes mettent en évidence les tendances relevées. Elles témoignent également de la bonne concordance entre les mesures par micro-ondes et la corrélation. Seul le 1-chlorobicyclo[1.1.1.]pentane se situe nettement à l'écart, mais si l'on considère l'erreur sur les paramètres, plus de deux fois supérieure à celle affichée par les autres structures, on peut suggérer que sa résolution n'est pas pleinement satisfaisante et qu'une longueur C-Cl plus courte est à essayer.

Les paramètres optimisés par MINDO/3, s'ils diffèrent légèrement des mesures par micro-ondes, présentent néanmoins un aspect intéressant : les dérivés chlorure d'éthyle, d'isopropyle et de tert-butyle, ainsi que le 1-chloroadamantane et le 1-chlorobicyclo[2.2.2.]octane s'alignent bien sur la droite de corrélation empirique, tandis que les autres composés, formés de cycles de plus en plus tendus, ouvrant les angles C-C-Cl, s'en écartent progressivement. Il en découle une impossibilité d'exploiter quantitativement les calculs théoriques. Mais une analyse des résultats de MINDO/3 donne lieu à une interprétation qualitative de la corrélation longueur-angle de liaison en permettant de tirer des conclusions quant à la nature des facteurs responsables de la variation des paramètres structuraux, en particulier de la longueur de la liaison C-Cl.

Partition de l'énergie

Mettre en évidence une relation structurale en se basant sur les résultats d'un calcul SCF-MO présente quelque difficulté. En effet, comme le relève Dewar (21), il n'existe pas de rapport simple entre ces résultats, expressions SCF de l'énergie, et la représentation traditionnelle d'une molécule en termes de liaison localisée, d'énergie de résonance et autres. Pour extraire une information qui ait un sens aux yeux du chimiste, Fischer et Kollmar (22) ont proposé après Pople une partition de l'énergie totale SCF d'une molécule en composantes représentant les contributions des atomes individuels et des liaisons.

Dans l'approximation INDO, la partition de l'énergie totale (E) d'une molécule est une somme de termes à un centre (E_A) et de termes à deux centres (E_{AB}).

$$E = \sum_A E_A + \sum_A \sum_B E_{AB}$$

Le terme d'énergie monocentrique se décompose en :

$$E_A = E_A^U + E_A^J + E_A^K$$

- E_A^U énergie totale des électrons sur l'atome A,
- E_A^J énergie de répulsion coulombienne entre les électrons,
- E_A^K énergie d'interaction d'échange électronique.

Le terme d'énergie bicentrique est formé de :

$$E_{AB} = E_{AB}^R + E_{AB}^V + E_{AB}^J + E_{AB}^K + E_{AB}^N$$

- E_{AB}^R contribution des intégrales de résonance à l'énergie de la liaison A-B,
- E_{AB}^V énergie potentielle des électrons sur l'atome A dans le champ des noyaux B, plus celle des électrons sur l'atome B dans le champ des noyaux A,
- E_{AB}^J répulsion entre les électrons portés par A et ceux portés par B,

E_{AB}^K énergie d'interaction d'échange entre électrons de même spin,

E_{AB}^N répulsion entre les noyaux A et B.

Par sa grandeur et par son signe, E_{AB} représente une mesure quantitative de la force de la liaison A-B. Une valeur négative révèle une liaison alors qu'une valeur positive signifie une interaction non-liante.

Structure électronique de la liaison C-Cl

La partition de l'énergie en une somme de composantes mono- et bicentriques offre un lien entre les calculs SCF et la chimie supérieur semble-t-il au traitement habituel se référant aux énergies de liaison et aux populations électroniques (21).

Le tableau 3 présente le détail de la partition d'énergie concernant la liaison C-Cl. Il est encourageant de remarquer que les constatations et les conclusions de Fischer et Kollmar (22) sur l'étude de la liaison C-C dans la série éthane, éthylène et acétylène par la méthode CNDO/2 et celles de Dewar et Lo (21) sur l'étude d'un réarrangement des liaisons C-C par la méthode MINDO/2 se transposent parfaitement sur l'étude de la liaison C-Cl.

La partition de l'énergie monocentrique E_A en ses composantes, A représentant le chlore ou le carbone lié au chlore, met en évidence la variation opposée de E_A^U et de E_A^J à travers cette série d'hydrocarbures monohalogénés. Ces deux grands termes de signe contraire se compensent de telle façon que la variation de l'énergie monocentrique E_A suit de près la variation du terme E_A^K . On observe d'autre part une variation des densités de charge q_{Cl} sur le chlore et q_C sur le carbone (Tab.3).

La variation de l'énergie monocentrique et de la charge sont liés. Une augmentation de la densité électronique sur un atome rend le terme E_A^U , attraction des électrons par le coeur, plus négatif, mais impose une augmentation du terme E_A^J , répulsion interélectronique, dans le sens opposé, si bien que la variation de E_A totale résulte principalement de la diminution du terme E_A^K .

Tableau 3 : Densité de charge, énergies mono- et bicentrique

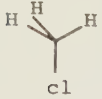
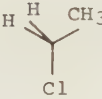
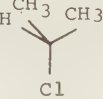
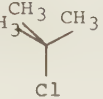
						
r_{C-Cl} (Å)	1.744	1.775	1.810	1.846	1.812	1.810
q_{Cl} (e)	7.198	7.233	7.267	7.295	7.258	7.255
q_C	3.708	3.697	3.700	3.719	3.762	3.762
E_{Cl}^U (eV)	-594.730	-597.511	-600.152	-602.347	-599.429	-599.221
E_{Cl}^J	307.442	310.333	313.089	315.386	312.326	312.109
E_{Cl}^K	-56.990	-57.413	-57.811	-58.138	-57.708	-57.678
E_{Cl}	-344.278	-344.590	-344.874	-345.099	-344.811	-344.790
E_C^U	-161.018	-160.358	-160.361	-161.002	-163.002	-162.983
E_C^J	75.782	75.272	75.382	76.096	77.889	77.893
E_C^K	-14.781	-14.638	-14.629	-14.747	-15.112	-15.109
E_C	-100.017	-99.723	-99.607	-99.654	-100.225	-100.199
$E_{C Cl}^V$	-364.555	-360.857	-357.206	-354.073	-359.435	-359.669
$E_{C Cl}^R$	-10.424	-9.653	-8.819	-8.024	-8.922	-8.994
$E_{C Cl}^J$	177.711	176.041	174.741	173.891	177.249	177.342
$E_{C Cl}^K$	-3.143	-2.968	-2.797	-2.639	-2.767	-2.787
$E_{C Cl}^N$	188.865	186.539	183.909	181.320	183.320	183.897
$E_{C Cl}$	-11.546	-10.898	-10.172	-9.434	-10.138	-10.211

Tableau 3 : Densité de charge, énergies mono- et bicentrique

(Suite)



r_{C-Cl} (Å)	1.794	1.778	1.781	1.768	1.766
q_{Cl} (e)	7.251	7.256	7.267	7.222	7.220
q_C	3.762	3.768	3.740	3.758	3.755
E_{Cl}^U (eV)	-598.890	-599.235	-600.079	-596.611	-596.520
E_{Cl}^J	311.769	312.128	313.015	309.391	309.284
E_{Cl}^K	-57.621	-57.635	-57.765	-57.281	-57.220
E_{Cl}	-344.742	-344.741	-344.829	-344.501	-344.456
E_C^U	-163.158	-164.013	-162.476	-162.453	-162.624
E_C^J	77.960	78.387	77.156	77.660	77.584
E_C^K	-15.181	-15.450	-15.159	-15.105	-15.052
E_C	-100.379	-101.076	-100.479	-99.899	-100.093
$E_{C Cl}^V$	-361.729	-364.306	-362.864	-364.216	-364.319
$E_{C Cl}^R$	-9.303	-9.444	-9.378	-9.890	-9.949
$E_{C Cl}^J$	178.319	179.782	178.510	179.093	179.048
$E_{C Cl}^K$	-2.807	-2.717	-2.629	-2.898	-2.905
$E_{C Cl}^N$	185.082	186.302	186.045	187.001	187.160
$E_{C Cl}$	-10.438	-10.383	-10.317	-10.911	-10.966

échange électronique.

Les diagrammes 1 et 2 montrent la variation des composantes de l'énergie monocentrique en fonction de la densité de charge sur le carbone central et sur le chlore. Pour le carbone on n'observe que la tendance générale, alors que pour le chlore il existe une bonne corrélation linéaire entre les grandeurs. Elle traduit la variation contraire importante de E_{Cl}^U et de E_{Cl}^J de l'ordre de -7.8 et 8.1 eV par 0.1 e. Cette légère différence atténue la diminution de E_{Cl}^K de -1.2 eV par 0.1 e, pour donner une variation de l'énergie monocentrique E_{Cl} de -0.8 eV par 0.1 e environ (Tab. 4).

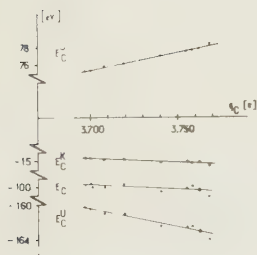


Diagramme 1 : Energie monocentrique en fonction de la charge sur le carbone central.

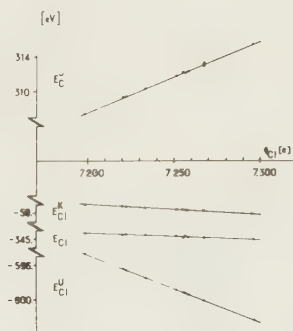
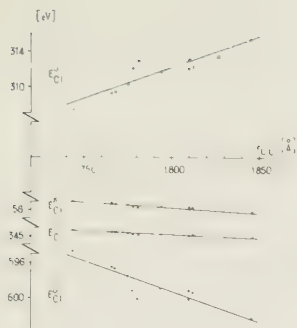


Diagramme 2 : Energie monocentrique en fonction de la charge sur le chlore.

Les variations de l'énergie monocentrique et des densités de charge accompagnent un changement de géométrie. La charge du chlore augmente régulièrement avec la longueur de la liaison C-Cl, MINDO/3 prévoit une augmentation de q_{Cl} d'environ 0.085 e par 0.1 Å. Elle résulte principalement d'un accroissement de la population de l'orbitale p_x (Tab. 5). C'est pourquoi, il est possible de relier la variation de l'énergie monocentrique avec

Tableau 4 : Corrélations entre l'énergie mono- et bicentrique
et la densité de charge sur le carbone et le chlore
et la longueur de la liaison C-Cl. ($y = a + bx$)

x	y	a	b	ρ
q_C (e)	E_C^U (eV)	-0.965	-43.102	0.97
	E_C^J	-76.492	41.051	1.00
	E_C^K	17.378	-8.658	0.92
	E_C	-60.052	-10.717	0.70
q_{Cl} (e)	E_{Cl}^U (eV)	-33.150	-78.024	1.00
	E_{Cl}^J	-278.679	81.432	1.00
	E_{Cl}^K	27.914	-11.795	1.00
	E_{Cl}	-283.956	-8.382	1.00
r_{C-Cl} (Å)	E_{Cl}^U (eV)	-474.383	-69.352	0.93
	E_{Cl}^J	186.401	69.897	0.90
	E_{Cl}^K	-39.057	-10.345	0.92
	E_{Cl}	-331.404	-7.431	0.93
r_{C-Cl} (Å)	$E_{C Cl}^V$ (eV)	-558.596	110.309	0.92
	$E_{C Cl}^R$	-50.028	22.735	0.99
	$E_{C Cl}^J$	256.159	-43.992	0.68
	$E_{C Cl}^K$	-9.559	3.764	0.71
	$E_{C Cl}^N$	317.898	-74.021	1.00
	$E_{C Cl}$	-44.145	18.806	0.95
	$E_{C Cl}^V + E_{C Cl}^J$	-302.437	66.318	1.00
	$E_{C Cl}^V + E_{C Cl}^J + E_{C Cl}^N$	14.567	-7.193	0.92
r_{C-Cl}	q_{Cl} (e)	5.717	0.855	0.90



un allongement de la liaison C-Cl.

Bien que l'évolution de E_{Cl}^U et de E_{Cl}^J ne dessinent pas de corrélation précise avec C-Cl, il apparaît que les deux valeurs se neutralisent, laissant E_{Cl}^K dominer la variation régulière de E_{Cl} totale d'environ 0.7 eV par 0.1 Å (Tab. 4 et diag. 3).

Diagramme 3 : Énergie mono-centrique sur le chlore en fonction de la longueur de la liaison C-Cl.

Le développement de la charge sur le carbone central est soumis dans la présente série de composés à une somme de facteurs dont la nature des substituants et la géométrie sont les plus importants. Cela exclut une corrélation élémentaire entre la densité de charge q_C et la longueur de la liaison C-Cl, ou entre l'énergie mono-centrique et la longueur de la liaison. Simplement, E_C^U et E_C^J se contre-balancent et E_C suit E_C^K .

Un examen de l'évolution de l'énergie bicentrique E_{C-Cl} et de ses composantes montre, dans la série de molécules choisies, que les termes $E_{C-Cl}^V + E_{C-Cl}^J + E_{C-Cl}^N + E_{C-Cl}^K$ se compensent dans une large mesure. Il en résulte que E_{C-Cl} varie comme E_{C-Cl}^R (Tab. 3).

Puisque E_{C-Cl} estime indirectement la force de la liaison, il est naturel que l'énergie bicentrique soit corrélée avec la longueur de la liaison C-Cl. Le terme E_{C-Cl}^V , énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux, et le terme E_{C-Cl}^J , de répulsion interélectronique, changent non seulement en fonction de la distance C-Cl mais encore selon la nature des substituants du carbone

leur somme toutefois forme une corrélation linéaire de 6.6 eV par 0.1 Å. Le terme $E_{C\ Cl}^N$, de répulsion internucléaire, diminue linéairement d'environ -7.4 eV par 0.1 Å dans le domaine couvert et compense largement la variation de la somme $E_{C\ Cl}^V + E_{C\ Cl}^J + E_{C\ Cl}^K$.

L'interaction d'échange $E_{C\ Cl}^K$ devient plus petite lorsque la distance augmente elle équilibre la diminution de la contribution de la somme $E_{C\ Cl}^V + E_{C\ Cl}^J + E_{C\ Cl}^N$. La somme des quatre termes forme l'écart presque constant de 1 eV entre $E_{C\ Cl}^R$ et $E_{C\ Cl}$ totale. On peut donc affirmer que le terme de résonance $E_{C\ Cl}^R$ dicte la variation monotone de l'énergie de la liaison C-Cl lorsqu'on l'allonge ou la rétrécit, mais également que $E_{C\ Cl}^R$ est une bonne mesure de la force de la liaison car sa valeur représente approximativement 90 % de $E_{C\ Cl}$, l'énergie bicentrique totale (Tab. 4 et diag. 4).

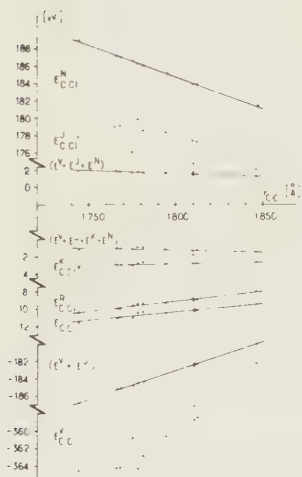


Diagramme 4 : Energie bicentrique en fonction de la longueur de la liaison C-Cl.

On note que $E_{C\ Cl}$ varie de 1.9 eV par 0.1 Å avec une légère dispersion autour de la droite de corrélation seulement et qu'elle vaut -10.5 eV pour la distance C-Cl moyenne de 1.79 Å.

Fischer et Kollmar ont développé trois critères pour juger de le faculté d'utiliser E_{AB} et E_{AB}^R comme mesure de la force des liaisons chimiques : la "transférabilité", la monotonie et la petitesse des termes entre atomes non-liés (22). Ces critères s'appliquent parfaitement à la liaison C-Cl.

- la transférabilité est respectée. Des liaisons semblables dans des molécules différentes présentent des valeurs d'énergie bicentrique similaires, voir le 1-chloroadamantane et le 1-chlorobicyclo[2.2.2.]octane par exemple.

- la monotonie exprime l'attente de voir l'énergie E_{AB} suivre l'estimation expérimentale de la force de la liaison. Toutefois, E_{AB} est une propriété statique de la liaison A-B et ne peut pas se comparer directement aux énergies de dissociation. L'énergie bicentrique diminue avec l'allongement de la liaison C-Cl.

- la petitesse des valeurs entre atomes non-liés, ou non-voisins selon la dénomination de Dewar et Lo (20), est démontrée.

En particulier, les atomes en α se comportent de la manière suivante : $E_{C_\alpha Cl}$ varie de 0.3 à 0.4 eV; des valeurs semblables prévalent pour $E_{H_\alpha Cl}$, H lié au même carbone que le chlore.

$E_{H_\alpha Cl}$, H porté par le carbone en α et le plus près du chlore, n'excède pas 0.03 eV.

Si l'énergie bicentrique $E_{C Cl}$ représente une mesure de la force de la liaison C-Cl, les composantes de l'énergie de résonance $E_{C Cl}^R$, qui impose la décroissance de $E_{C Cl}$ avec l'allongement de la liaison, renseignent sur la contribution de chaque orbitale atomique participant à la liaison.

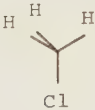
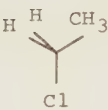
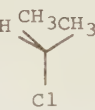
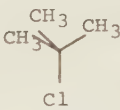
A ce titre, une analyse de la matrice des indices de liaison $P_{\mu\nu}$ apporte quelque information (Tab. 5), puisque le terme $E_{C Cl}^R$ est proportionnel à la population de recouvrement $P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$.

Le diagramme 6 illustre le rapport entre les indices de liaison et la distance C-Cl. On remarque pour tous les termes, sauf $P_{P_x(C)} P_{P_x(Cl)}$, une certaine corrélation : chacun diminue régulièrement lorsque la liaison s'allonge. La variation est importante pour $P_{s(C)} P_{P_x(Cl)}$, elle est moindre pour

$P_{P_x(C)} s(Cl)$, $P_{P_y(C)} P_{P_y(Cl)}$, $P_{P_z(C)} P_{P_z(Cl)}$ et $P_{s(C)} s(Cl)$.

Bien qu'une comparaison directe, par orbitale, des composantes de l'énergie de résonance soit préférable. on peut estimer, au vu des indices de liaison, que la diminution de l'énergie bicentrique totale avec l'augmentation de la distance C-Cl concerne principalement la liaison formée par $2s(C)$ et $3p_x(Cl)$.

Tableau 5 : Population électronique et indices de liaison

						
r_{C-Cl} (Å)	1.744	1.775	1.810	1.846	1.812	1.810
$q_{s(Cl)}$ (e)	1.9775	1.9801	1.9827	1.9851	1.9831	1.9829
$q_{p_x(Cl)}$	1.2459	1.2719	1.2983	1.3220	1.2883	1.2858
$q_{p_y(Cl)}$	1.9871	1.9914	1.9926	1.9940	1.9931	1.9931
$q_{p_z(Cl)}$	1.9871	1.9899	1.9934	1.9940	1.9931	1.9931
q_{Cl}	7.198	7.233	7.267	7.295	7.258	7.255
$q_s(C)$	1.2493	1.2313	1.2195	1.2128	1.2384	1.2359
$q_{p_x(C)}$	0.7092	0.7069	0.7014	0.6914	0.6976	0.6943
$q_{p_y(C)}$	0.8746	0.8831	0.8838	0.9074	0.9129	0.9161
$q_{p_z(C)}$	0.8746	0.8753	0.8958	0.9074	0.9129	0.9161
q_C	3.708	3.697	3.700	3.719	3.762	3.762
$P_s p_x$	0.4449	0.4064	0.3603	0.3141	0.3813	0.3863
$P_{p_y} p_y$	0.1204	0.0898	0.0854	0.0525	0.0766	0.0773
$P_{p_z} p_z$	0.1204	0.1065	0.0635	0.0525	0.0766	0.0773
$P_s s$	0.0602	0.0554	0.0495	0.0436	0.0505	0.0512
$P_s p_x$	-0.1555	-0.1465	-0.1375	-0.1288	-0.1342	-0.1349
$P_{p_x} p_x$	-0.8302	-0.8316	-0.8353	-0.8369	-0.8214	-0.8220

(Indices de liaison : premier indice désigne C, second Cl).

Tableau 5 : Population électronique et indices de liaison

(Suite)



r_{C-C1} (Å)	1.794	1.778	1.781	1.768	1.766
$q_{s(C1)}$ (e)	1.9817	1.9810	1.9813	1.9801	1.9799
$q_{p_x(C1)}$	1.2851	1.2994	1.3075	1.2615	1.2724
$q_{p_y(C1)}$	1.9920	1.9876	1.9888	1.9903	1.9935
$q_{p_z(C1)}$	1.9920	1.9876	1.9888	1.9897	1.9745
q_{C1}	7.251	7.256	7.267	7.222	7.220
$q_s(C)$	1.2487	1.2995	1.2632	1.2060	1.2298
$q_{p_x(C)}$	0.6701	0.6385	0.6206	0.6763	0.6861
$q_{p_y(C)}$	0.9218	0.9149	0.9283	0.9028	0.8842
$q_{p_z(C)}$	0.9218	0.9149	0.9283	0.9730	0.9548
q_c	3.762	3.768	3.740	3.758	3.755
$P_s p_x$	0.4062	0.4084	0.4208	0.4472	0.4392
$P_{p_y} p_y$	0.0876	0.1136	0.1084	0.0996	0.0771
$P_{p_z} p_z$	0.0876	0.1136	0.1084	0.1000	0.1617
$P_s s$	0.0539	0.0531	0.0529	0.0585	0.0605
$P_{p_x} s$	-0.1391	-0.1420	-0.1398	-0.1437	-0.1436
$P_{p_x} p_x$	-0.8101	-0.7815	-0.7600	-0.7945	-0.7940

(Indices de liaison : premier indice désigne C, second C1).

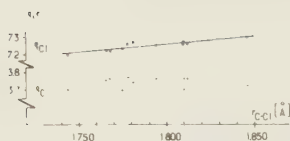


Diagramme 5 : Densité de charge sur le carbone central et sur le chlore en fonction de la longueur de la liaison C-Cl.

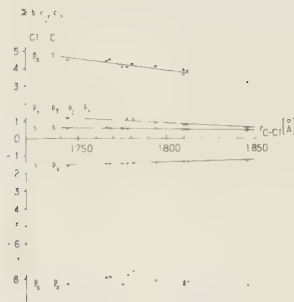


Diagramme 6 : Indices de liaison P_{C-Cl} en fonction de la longueur de la liaison C-Cl.

1-chlorobenzène

La longueur de la liaison C-Cl dans le 1-chlorobenzène est comparable aux plus courtes du groupement $C(sp^3)-Cl$. Cette constatation suggère une étude comparative des liaisons $C(sp^3)-Cl$ et $C(sp^2)-Cl$ ou $C(ar)-Cl$.

De même que pour les liaisons $C(sp^3)-Cl$ courtes, la liaison $C(ar)-Cl$ calculée par MINDO/3 est plus grande que la liaison observée; mais cette différence n'altère pas la comparaison. Toutes les grandeurs calculées pour le 1-chlorobenzène, charges, énergies mono- et bicentriques, indices de liaison, s'insèrent précisément dans les corrélations établies pour $C(sp^3)-Cl$. On note qu'elles correspondent parfaitement aux valeurs du chlorure de cyclopropyle, dont la distance C-Cl observée et calculée est proche de celle du chlorobenzène. Les seules différences notables portent sur l'énergie bicentrique entre atomes non-voisins et les indices de liaison (Tab. 3 et 5).

L'énergie d'interaction entre le chlore et le carbone en α vaut 0.610 eV contre 0.360 environ pour les composés $C(sp^3)-Cl$ correspondants, mais si l'on tient compte de la présence de deux carbones en α contre trois, on trouve que l'énergie $E_{C\alpha Cl}$ totale s'élève à 1.2 et 1.1 eV respectivement, deux valeurs comparables.

L'indice de liaison $P_{p_z(C) p_z(Cl)}$ est sensiblement plus grand, marquant le léger caractère $z\pi$ de cette liaison. Cependant, les autres résultats attestent la caractère essentiellement σ de la liaison $C(sp^2)-Cl$ ou $C(ar)-Cl$, très proche des propriétés de la liaison $C(sp^3)-Cl$, en accord avec l'expérience (23).

Confirmation expérimentale des résultats de MINDO/3

Une comparaison de la longueur des liaisons $C-Cl$ et des constantes de couplage quadrupolaire du ^{35}Cl dans quelques molécules : le chlorure de méthyle, de tert-butyle et de cyclopropyle, le 1-chlorobicyclo[1.1.1.]pentane et le 4-chloronortricyclène, amène Laurie et Stigliani (26) à diverses constatations. La diminution de la liaison $C-Cl$ en passant du chlorure de tert-butyle au 4-chloronortricyclène peut être en partie associées à la décroissance du caractère ionique mais des changements présumés de l'hybridation du carbone sont également à invoquer. La fermeture des angles $C-C-C$ devrait impliquer un caractère p accru dans les liaisons $C-C$ et une augmentation simultanée du caractère s dans l'orbitale formant la liaison $C-Cl$, responsable de son raccourcissement. De plus, le caractère p accru dans les autres orbitales du carbone doit faciliter le recouvrement avec les orbitales p_y et p_z du chlore, contribuant à la diminution de la distance $C-Cl$. Pour les chlorures d'alkyle simples, une corrélation monotone prévaut entre la longueur de la liaison $C-Cl$ et les constantes de couplage quadrupolaire du chlore (27) car pour une série homologue où H est successivement remplacé par CH_3 il est plausible d'expliquer ces modifications par un changement du caractère ionique. Cependant, pour des systèmes cycliques contraints il n'existe pas de relation simple. Par exemple, pour le chlorure de cyclopropyle il faut considérer l'étendue de la participation

des orbitales p_y et p_z du chlore (28) et les effets des autres orbitales du carbone.

Les résultats du calcul semiempirique se voient confirmés. MINDO/3 prévoit la diminution du caractère ionique lorsque la liaison C-Cl raccourcit, mais le calcul implique davantage une diminution de la charge sur le chlore que sur le carbone (Diag. 5). En effet, la charge calculée sur le carbone varie peu dans la série chlorure de tert-butyle, d'isopropyle, d'éthyle et de méthyle ou dans la série 1-chloroadamantane, 1-chlorobicyclo[2.2.2.]octane et 4-chloronortricyclène; cette dernière série de molécules présente une charge plus élevée que la première série. Le calcul souligne également le comportement particulier des cycles tendus. La participation accrue des orbitales p_y et p_z du chlore lorsque la longueur C-Cl diminue est vérifiée; les indices de liaison $P_{p_y p_y}$ et $P_{p_z p_z}$ augmentent légèrement lorsque la distance C-Cl devient plus petite. Cependant, des difficultés interviennent dans l'interprétation du changement d'hybridation sur le carbone.

Hybridation et populations d'orbitales

Chaque fois que des modifications importantes de la géométrie angulaire se présentent, qui influencent les longueurs de liaison, on invoque des changements d'hybridation sur l'atome central. Comment transposer ce concept de la chimie théorique traditionnelle dans le domaine de la mécanique quantique ?

Dans une étude critique de la méthode du champ auto-cohérent, André, André, Delhalle et Leroy (29) proposent d'utiliser les populations d'orbitales pour décrire l'hybridation d'un atome dans une molécule. Les hybridations sp , sp^2 et sp^3 associent à l'orbitale s une charge unitaire et aux orbitales p une charge égale à 1, 2 ou 3 électrons, respectivement, dans le cas d'atomes de carbone isolés. Dans un composé, les auteurs définissent l'hybridation d'un atome, dont les orbitales s et p participant aux liaisons possèdent des populations a et b , par $sp^{b/a}$.

Un calcul "ab initio" conduit aux résultats suivants :

méthane $s^{1.2838} p^{3.5083} = sp^{2.73}$, éthylène $s^{1.1516} p^{2.2481} = sp^{1.95}$, acétylène $s^{1.0403} p^{1.1982} = sp^{1.15}$ (29). Cette définition, on le voit, conserve la signification originale de l'hybridation. Le concept d'hybridation ne s'en trouve pas forcément renforcé car sa formulation repose sur un découpage d'un ensemble d'électrons en un modèle de particules indépendantes qui reste une approximation grossière de la réalité; l'utilité essentielle de tels concepts et indices théoriques réside dans le besoin d'une visualisation simple des phénomènes.

Une méthode semiempirique de type INDO ne fait pas intervenir la population de recouvrement dans le calcul de la densité électronique associée à une orbitale, mais uniquement les populations électroniques d'atomes. Malgré cette restriction, la définition arbitraire de l'hybridation $sp^{b/a}$ reste applicable.

On trouve pour le carbone substitué sur le 1-chloroadamantane $s^{1.2384} p^{2.5234} = sp^{2.04}$ et pour le carbone substitué sur le 1-chlorobenzène $s^{1.2298} p^{1.5703} = sp^{1.28}$; ces deux atomes représentant les types sp^3 et sp^2 dans la théorie traditionnelle. La différence de 0.70 environ entre ces valeurs et celles du méthane et de l'éthylène s'explique par la différence d'électronégativité des substituants du carbone, qui influence l'apport électronique vers ce dernier et affecte le plus la population p. Cet écart atteste l'aspect relatif de la nouvelle définition de l'hybridation; cette dernière change non seulement en fonction de la géométrie angulaire mais également en fonction des substituants du carbone.

Par ailleurs, on voit que l'hybridation $sp^{b/a}$ ne donne aucune indication sur la contribution précise des populations s et p à une liaison spécifique, mais qu'elle décrit uniquement le rapport des populations s et p totales sur un atome.

Dans ces conditions, il est douteux qu'une corrélation apparaisse entre l'hybridation du carbone et la longueur de la liaison C-Cl.

Chemin de réaction S_{N1}

La corrélation empirique entre la longueur de la liaison C-Cl et les angles valentiels du groupement fonctionnel $C(sp^3)-Cl$ reflète la "susceptibilité" du groupement fonctionnel à son environnement. Elle se compose d'un ensemble de couples longueur de liaison - angles valentiels dont chacun situe la géométrie du carbone halogéné appartenant à une molécule au niveau d'énergie minimum, dans les conditions expérimentales.

Cette corrélation, formée d'une succession de géométries "statiques" peut-elle représenter un chemin de réaction "dynamique" tel que la phase initiale d'une substitution nucléophile unimoléculaire S_{N1} , au cours de laquelle l'halogène s'éloigne jusqu'à la rupture de la liaison C-Cl alors que les angles C-C-C s'ouvrent progressivement ?

Dans une étude de la déformation de molécules et d'ions de type MX_4 ou YMX_3 conservant la symétrie C_{3v} , Burgi (2) met en évidence une corrélation entre l'angle θ et la variation de la liaison axiale, en adaptant la formule de Pauling en : $r = r_0 - c \log((4-9\cos^2\theta)/3)$ où c observé vaut 0.5. L'auteur suggère que cette approche décrit les distorsions d'une molécule de symétrie T_d durant une réaction S_{N1} et souligne le fait que les paramètres du chlorure de tert-butyle, le prototype des molécules présentant une réactivité S_{N1} , correspondent bien aux courbes déterminées. Il ajoute que cela peut être une indication que les courbes de corrélation sont une approximation acceptable pour un chemin de réaction S_{N1} du chlorure de tert-butyle.

Dans ce travail, la qualité des données rendait précaire l'application de la même formule de corrélation : peu de molécules présentent la symétrie adéquate ou simplement trois liaisons C-C semblables sur le carbone central, de plus, la variation des longueurs de liaison C-Cl se passe dans des limites restreintes. Si la droite de corrélation observée indique correctement la dépendance entre les paramètres dans le domaine des observations, une extrapolation pour $\theta = 90^\circ$ demeure incertaine.

Néanmoins, il apparaît judicieux d'examiner si la droite de corrélation trace un segment du chemin de réaction S_{N1} au voisinage de l'état stable de la molécule.

Le modèle est simple, il s'agit d'optimiser la géométrie d'une molécule dont on fixe la distance liante C-Cl à des valeurs supérieures à la longueur de la liaison correspondant au minimum de l'énergie moléculaire.



La méthode semiempirique MINDO/3 convient à l'étude d'un chemin de réaction. Elle est capable d'optimiser la géométrie à chaque stade, réactifs, états intermédiaires et produits.

Pour effectuer la présente démonstration, on fixe un allongement de la liaison C-Cl de 0.1 Å. Le même calcul pour une liaison diminuée de 0.1 Å complète le raisonnement.

Dans ces limites, les restrictions de symétrie sont maintenues. Les molécules étudiées sont les chlorures de méthyle, d'éthyle, d'isopropyle et de tert-butyle.

Le diagramme 7 montre la variation des angles en fonction des longueurs de liaisons. Sans introduire de restriction quant à la capacité d'admettre une réaction S_{N1} , on remarque que les quatre composés étudiés se comportent d'une façon similaire au voisinage de l'état d'équilibre : la variation des angles valentiels C-C-Cl, (respectivement H-C-Cl), en fonction des longueurs de liaison C-Cl optimisée, au centre, et fixées à + 0.1 Å et - 0.1 Å forme un faisceau de droites presque parallèles, dont la pente de 0.0667 Å par degré est nettement plus grande que la pente de la corrélation, 0.0079 Å par degré, établie précédemment. Les résultats théoriques montrent clairement qu'étirer la liaison C-Cl d'une molécule isolée n'implique pas des changements angulaires C-C-Cl aussi importants que ceux rencontrés lorsqu'on passe d'une molécule à l'état d'équilibre à une autre.

La corrélation empirique établie n'est pas compatible avec un chemin de réaction S_{N1} hypothétique. Elle représente uniquement

la géométrie moyenne d'un groupement fonctionnel variant d'un composé à un autre par "interaction" avec son environnement moléculaire, de manière à atteindre l'énergie minimum. Le chemin de réaction calculé décrit la structure d'énergie la plus basse d'un intermédiaire soumis à des "forces" externes contraignant la liaison C-Cl de s'allonger. Et, bien que la conformation globale de la molécule soit réorganisée en fonction de cet allongement, la fermeture des angles valentiels C-C-Cl ou H-C-Cl qui tend à éloigner les substituants du carbone les uns des autres se passe plus lentement que ne le veut la corrélation empirique. Un équilibre s'établit entre les interactions du chlore avec les substituants et des autres substituants entre eux. La corrélation empirique imposerait des contacts $C_\alpha\cdots Cl$ et $H_\alpha\cdots Cl$ aussi courts, voir même plus courts, que dans la molécule stable.

Une analyse de la variation des énergies mono- et bicentriques et des densités de charge lorsqu'on écarte la distance C-Cl de sa position d'équilibre montrerait également que les corrélations établies précédemment ne représentent pas l'évolution de ces grandeurs sur un chemin de réaction S_{N1} .

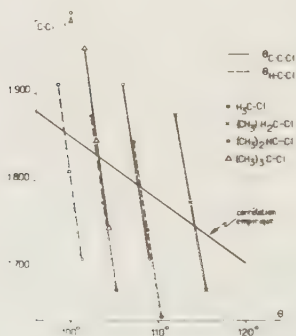


Diagramme 7 : Variation des angles valentiels en fonction d'un accroissement de la longueur de la liaison C-Cl (Au voisinage de l'équilibre).

CONCLUSION

Le chlorotriphénylméthane et le bromotriphénylméthane cristallisent dans des mailles hexagonales isomorphes, groupe spatial $P\bar{3}$. Les constantes réticulaires mesurent respectivement : $a = b = 13.998(2)$, $c = 13.202(4)$ Å et $a = b = 13.933(3)$ et $c = 13.483(4)$ Å. Les structures cristallines et moléculaires ont été résolues par la méthode de l'atome lourd et affinées par la méthode des moindres carrés jusqu'à des facteurs de confiance R_w finaux, respectivement de 0.025 pour 905 réflexions observables et de 0.032 pour 976 réflexions observables. L'absorption du bromotriphénylméthane a été corrigée par une méthode expérimentale.

La maille comporte six molécules, chacune présentant une conformation en hélice, de symétrie C_3 . Les phényles de trois molécules sont inclinés vers la gauche et ceux de leurs trois énantiomères respectives vers la droite. Les trois molécules indépendantes se différencient par la géométrie du carbone central et par l'inclinaison des phényles, (angle entre le plan $X-C-C_i$ et le plan du cycle), qui prend respectivement les valeurs suivantes : 50.8, 46.4 et 43.0° pour le chlorure et 51.1, 46.6 et 44.0° pour le bromure. Le carbone central se situe au-dessus du plan du phényle, la liaison C-X pointant au-dessous. Les liaisons C-X sont nettement plus longues que les liaisons C-X paraffiniques habituelles, soit : C-Cl, 1.78-1.79 Å et C-Br, 1.97 Å; en relation certaine avec la fermeture des angles valentiels C-C-X.

Sur chacune des trois molécules indépendantes, on relève respectivement les longueurs de liaison C-Cl : 1.874, 1.847 et 1.843 Å correspondant aux angles C-C-Cl : 106.2, 106.0 et 107.0° et les longueurs de liaison C-Br : 2.031, 2.016 et 2.002 Å correspondant aux angles C-C-Br : 106.3, 106.2 et 107.0°.

La structure cristalline se compose de molécules associées par paires sur chacun des axes ternaires, les liaisons C-X pointant l'une vers l'autre. L'une des paires est constituée des

deux énantiomères disposées sur l'axe ternaire inverse passant par l'origine. Les deux autres paires, énantiomères entre elles, sont situées sur chacun des deux axes ternaires directs internes de la maille; chacune implique deux molécules dans une position relative remarquable, faisant approximativement intervenir un pseudo-centre de symétrie, respectivement en $2/3, 1/3, 4/11$ et en $1/3, 2/3, 7/11$. De cet empilement découlent deux contacts $X \cdots X$ distincts, de dimensions semblables pour le chlorotriphénylméthane et pour le bromotriphénylméthane. L'un de ces contacts est bien plus court que la somme des rayons de van der Waals habituels, soit : $Cl \cdots Cl$, 3.54 Å et $Br \cdots Br$, 3.70 Å. En effet, on note les distances $Cl \cdots Cl$, 3.583 et 3.210 Å et $Br \cdots Br$, 3.496 et 3.203 Å.

La présence de deux "anomalies" dans la structure moléculaire et cristalline, des liaisons C-X très longues adjacentes à un contact $X \cdots X$ très court, suscitait diverses hypothèses. La plus attrayante, qui se référait à la faculté de ces molécules de former des radicaux stables et aux liaisons intermoléculaires décelées dans les halogènes cristallins, suggérait l'existence d'un état intermédiaire figé vers la formation de deux radicaux triphénylméthyles et d'une molécule d'halogène. Un transfert d'électrons des liaisons C-X vers la liaison $X \cdots X$ naissante aurait produit le rapprochement des deux halogènes et l'allongement des liaisons C-X rendues plus faibles. Cependant, cette hypothèse a été infirmée par les conclusions de deux études indépendantes : l'analyse de l'empilement moléculaire et la démonstration d'une corrélation entre la longueur de la liaison C-X et les angles valentiels C-C-X.

Un calcul de l'empilement moléculaire permet d'approcher la structure cristalline par un modèle simple, représentatif des forces de cohésion : la méthode des potentiels empiriques atome-atome. Avec pour seule contrainte de maintenir la symétrie trigonale $\bar{p}3$ et de conserver la géométrie observée des molécules, torsion des phényles mise à part, elle réalise une structure comparable à l'expérience. En particulier, elle maintient les deux contacts $X \cdots X$ très proches, leur assignant une énergie positive. Dès lors, le calcul interprète les interactions $X \cdots X$ comme des sites

répulsifs majeurs, auxquels s'opposent les forces de cohésion cristalline. Les énergies réticulaires calculées valent respectivement pour le chlorotriphénylméthane et pour le bromotriphénylméthane, - 39.25 et -38.42 kcal par mole d'une unité asymétrique composée de trois molécules indépendantes.

A première vue, il n'était pas certain que le mélange de potentiels de sources aussi diverses qu'une paramétrisation sur les structures de l'hexane et du benzène pour les interactions des carbones et des hydrogènes, d'une part, et sur la structure de l'hexachlorobenzène pour les interactions des chlores et d'une études de conformation moléculaire pour celles des bromes, d'autre part, conviendrait à une étude de l'empilement des halogénotriphénylméthanes. De plus, ces potentiels interatomiques étaient accompagnés des charges atomiques déterminées par un calcul quantique semi-empirique. Le problème de la transférabilité des paramètres de potentiel s'ajoutant à la difficulté d'estimer la portée exacte des approximations qui sous-tendent la méthode et à la question de la corrélation observée entre les valeurs des paramètres structuraux calculés et les conditions d'optimisation. Cependant, les résultats obtenus, cohérents dans l'ensemble, attestent la validité de l'application. En outre, la présente étude souligne la nécessité d'améliorer la paramétrisation des potentiels interatomiques pour les composés halogénés et de parfaire la technique d'accélération de la convergence en précisant les conditions de travail optimales.

Une étude générale de la géométrie de la liaison C-X a révélé une dispersion significative des longueurs de liaisons C-X et des angles valentiels C-C-X autour des valeurs dites normales, attribuées à chacune des classes $C(sp^3)-X$ et $C(sp^2)-X$.

En effet, les liaisons C-X et les angles C-C-X couvrent des domaines étendus, dont les limites actuelles sont schématiquement : 1.88-1.70 Å et 104-125° pour $C(sp^3)-Cl$, 1.78-1.65 Å et 115-135° pour $C(sp^2)-Cl$, 2.08-1.90 Å et 102-120° pour $C(sp^3)-Br$ et 1.95-1.83 Å et 112-126° pour $C(sp^2)-Br$. De plus, ces deux paramètres géométriques sont liés : la liaison C-X s'allonge lorsque les angles C-C-X se ferment et inversement la liaison C-X

se contracte lorsque les angles C-C-X s'ouvrent.

Les données analysées rassemblent la quasi-totalité des structures précises de molécules organiques neutres chlorées ou bromées, déterminées par la méthode aux rayons-X ou aux neutrons, et publiées avant le milieu de l'année 1975; soit 411 molécules qui réalisent 418 liaisons C-Cl et 307 liaisons C-Br.

Dans les diverses classes, $C(sp^3)-X$, $C(sp^2)-X$ et une subdivision importante de cette dernière classe, $C(ar)-X$, des corrélations linéaires ont été établies entre la longueur de la liaison C-X et les angles valentiels C-C-X. Les pentes de ces régressions diffèrent entre elles. Cependant, dans les classes de liaison C-Cl et C-Br correspondantes, la pente prend des valeurs similaires, respectivement : -0.0079 et -0.0068 pour $C(sp^3)-Cl$ et $C(sp^3)-Br$, -0.0048 et -0.0050 pour $C(sp^2)-Cl$ et $C(sp^2)-Br$, -0.0137 et -0.0134 pour $C(ar)-Cl$ et $C(ar)-Br$, les unités étant ($\text{\AA}/^\circ$). Par ailleurs, une corrélation générale, réunissant les classes $C(sp^3)-X$, $C(sp^2)-X$ et $C(ar)-X$, est également significative, quoiqu'elle atténue les caractéristiques propres à chaque classe. Elle démontre clairement que la liaison C-X se compose moins de valeurs discrètes que d'un ensemble continu s'étendant sur $0.25 \text{ \AA}$ et 35° , $C(sp)-X$ mise à part. Dans ce domaine, la régression est de la forme : $r_{C-Cl} = 2.57 - 0.0070 \cdot \theta_{C-C-Cl}$
 $r(\text{\AA}), \theta(^\circ)$ et $r_{C-Br} = 2.78 - 0.0074 \cdot \theta_{C-C-Br}$

En ce qui concerne le chlorotriphénylméthane et le bromotriphénylméthane, les corrélations rendent compte des liaisons C-Cl et C-Br, parmi les plus longues observées, en relation avec la fermeture des angles valentiels.

Par ailleurs, il a paru intéressant de considérer les implications théoriques des corrélations empiriques établies et d'examiner l'éventualité que la corrélation dans la classe $C(sp^3)-X$ soit une illustration "statique" des déformations géométriques "dynamiques" envisagées pour une réaction de type S_{N1} . On se restreint ici à la classe $C(sp^3)-Cl$.

L'analyse conformationnelle, au moyen d'une méthode quantique semi-empirique, porte sur un certain nombre de molécules de haute symétrie, qui présentent, par contrainte stérique ou géométrique,

un éventail d'angles C-C-Cl dans un domaine de 100 à 125°. Malgré des différences parfois sensibles entre les structures calculées et observées, on peut relier l'augmentation de la longueur de la liaison C-Cl, (en fonction de la diminution des angles valentiels), à la variation de diverses grandeurs calculées :

- une augmentation de la densité de charge sur le chlore, alors que la densité de charge sur le carbone dépend fortement de la nature de la molécule,
- un abaissement de l'énergie monocentrique E_{C1} liée à l'augmentation de la densité de charge q_{C1} ,
- une déstabilisation de l'énergie bicentrique E_{C1}^R , principalement dictée par la déstabilisation du terme E_{C1}^R , la contribution des intégrales de résonance à l'énergie de la liaison C-Cl. La variation du terme E_{C1}^R est liée à la diminution des indices de liaison, en particulier à $P_{P_x}(Cl)s(C)$.

L'énergie bicentrique est une mesure indirecte de la force de la liaison. A ce titre, les présents résultats pourraient être confrontés à l'expérience.

L'étude, au moyen d'un calcul quantique semi-empirique, de la conformation du chlorure de méthyle et de ses trois dérivés méthylés au voisinage de l'état d'équilibre montre que la corrélation établie entre la longueur de la liaison C(sp³)-Cl et les angles valentiels C-C-Cl n'illustre pas les déformations subies par une molécule dans la phase initiale d'une réaction S_{N1} , plus précisément, ne représente pas l'évolution de la géométrie sur le chemin de réaction d'énergie la plus basse. La déformation "dynamique" des angles valentiels C-C-Cl (ou H-C-Cl), induite en étirant artificiellement la liaison C-Cl sur une molécule isolée, est beaucoup plus faible que la déformation "statique", observée à travers une série de molécules dans leur état stable, une déformation due uniquement à la nature propre de ces molécules.

Un prolongement du présent travail peut être entrevu dans plusieurs directions complémentaires.

Il serait intéressant de vérifier si les structures du fluoro-triphénylméthane et du iodotriphénylméthane cristallisent également dans des mailles trigonales. Car, dans cette perspective, on doit s'attendre à des distances intermoléculaires $F...F$ voisines des valeurs normales, mais à des distances $I...I$ très courtes, éventuellement plus proches de la distance covalente dans I_2 que de la distance de van der Waals habituelle. Des mesures d'intensités à basse température seraient souhaitables pour les quatre halogénures afin de réduire le fort mouvement thermique, observé à température ambiante sur les chlorure et bromure. En outre, la résolution de la structure du chlorotriphénylméthane dans sa phase triclinique, une déformation de la structure trigonale, permettrait certainement des comparaisons fructueuses.

On peut envisager une extension systématique de l'étude de la liaison C-X et des interactions $X...X$ sur le modèle des halogénotriphénylméthanes; soit l'analyse des structures cristallines et moléculaires d'un ensemble de dérivés halogénés présentant la symétrie trigonale. En choisissant le squelette hydrocarboné approprié, on pourrait modifier à loisir la longueur de la liaison C-X, d'une part, et la distance de contact intermoléculaire $X...X$, d'autre part, ou les deux simultanément, selon le type d'empilement. De plus, des mesures expérimentales de chaleurs de formation, d'énergies réticulaires et de propriétés spectroscopiques s'avèrent indispensables.

Un tel travail est digne d'intérêt pour les diverses raisons suivantes :

- la connaissance de molécules hautement symétriques est toujours avantageuse car elle simplifie les corrélations qu'on peut établir à partir de la structure, telles qu'une corrélation entre la longueur de la liaison et les angles valentiels, mais également entre la structure et les propriétés chimiques, par exemple.
- dans le but d'une meilleure paramétrisation des programmes d'analyse conformationnelle (calculs quantiques semi-empiriques

ou mécanique moléculaire), il semble avantageux de disposer de molécules présentant à la fois une haute symétrie et une grande diversité géométrique. Cela permet, d'une part, de déceler les tendances du calcul, souvent observées, à mal estimer certains paramètres structuraux et, d'autre part, d'étendre (unilatéralement) le champ d'application, d'ordinaire restreint au domaine couvert par la paramétrisation.

- pour une connaissance approfondie des interactions intermoléculaires courtes et le perfectionnement du calcul de l'empilement moléculaire, il paraît utile de considérer, à travers un ensemble de structures cristallines, un rapprochement progressif des halogènes, afin de préciser la forme du potentiel d'interaction $X \cdots X$ dans ce domaine.

Finalement, on peut élargir ce genre d'étude systématique à d'autres groupements fonctionnels et à d'autres classes de symétrie moléculaire.

BIBLIOGRAPHIE

Le présent travail comportant trois volets complémentaires, il a paru opportun de séparer les références se rapportant à chacun d'eux.

INTRODUCTION

- (1) H. Mark & W. Noethling, Z. Krist. 65, 435 (1927)
- (2) S.-N. Wang & C.-S. Lu, J. Amer. chem. Soc. 66, 1113-1114 (1944)
- (3) J. Landais, Bull. Soc. chim. Fr., 648-655 (1953)
- (4) C. Stora & N. Poyer, Bull. Soc. chim. Fr., 841-849 (1966)
- (5) M. Gomberg, Chem. Ber. 33, 3150-3163 (1900)
- (6) C.H. Townes & B.P. Bailey, J. chem. Phys. 20, 35-40 (1952)

CHAPITRE 1

- (1) S.-N. Wang & C.-S. Lu, J. Amer. chem. Soc. 66, 1113-1114 (1944)
- (2) C. Stora & N. Poyer, Bull. Soc. chim. Fr., 841-849 (1966)
- (3) "Users Manual PW 1100", Scientific and Analytical Equipment, Philips, Eindhoven
- (4) G.H. Stout & L.H. Jensen, "X-ray Structure Determination", Collier-Macmillan, London 1968, a) chap. 2-5, b) pp 456-458, c) pp 317-321, d) pp 271-288, e) pp 385-398, f) pp 416-421
- (5) H.D. Flack, Acta cryst. A30, 569-573 (1974)
- (6) H.D. Flack, J. appl. Cryst. 8, 520-521 (1975)
- (7) H.D. Flack, Description du programme "LECTIX" (1974), (Supplément au système X-RAY, voir réf. 15 et 16)
- (8) M.J. Buerger, "Crystal-Structure Analysis", Wiley, New York 1960, pp 152-194
- (9) "International Tables for X-ray Crystallography", Kynoch Press, Birmingham 1962, Vol. III, pp 157-200, Vol. II, pp 291-315

- (10) R.F. Stewart, E.R. Davidson & W.T. Simpson, *J. phys. Chem.* 42, 3175-3187 (1965)
- (11) D.T. Cromer & J. Mann, *Acta cryst.* A24, 321-324 (1968)
- (12) D.T. Cromer, "International Tables for X-ray Crystallography", Kynoch Press, Birmingham 1974, Vol. IV, Tab. 2.3.1.
- (13) D.T. Cromer, *Acta cryst.* 18, 17-23 (1965)
- (14) A.C.J. Wilson, *Nature* 150, 151-152 (1942)
- (15) J.M. Stewart, G.J. Kruger, H.L. Hammon, C. Dickinson & S.R. Hall, X-RAY System for Crystallographic Programs 1972 Version of June, Technical Report TR-192 of the Computer Science Center, University of Maryland, U.S.A.
- (16) H.D. Flack, Laboratoire interdisciplinaire de cristallographie aux rayons-X de l'Université de Genève
- (17) C.K. Johnson, ORTEP, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL 3794 (1970)
- (18) A. Domenicano, A. Vaciago & C.A. Coulson, *Acta cryst.* B31, 221-234 (1975)
- (19) R. Schlodder & J.A. Ibers, *Acta cryst.* B31, 708-712 (1975)
- (20) A. Dunand & R. Gerdil, *Acta cryst.* B32, 1591-1593 (1976)
- (21) C. Riche & C. Pascard-Billy, *Acta cryst.* B30, 1874-1876 (1974)
- (22) J. Allemand, à publier
- (23) A. Robbins, G.A. Jeffrey, J.P. Chesick, J. Donohue, F.A. Cotton, B.A. Frenz & C.A. Murillo, *Acta cryst.* B31, 2395-2399 (1975)
- (24) J.J. Daly, F. Sanz, R.P. Sneed & H.H. Zeiss, *J. chem. Soc. Perkin II*, 1614-1618 (1972)
- (25) J.D. Andose & K. Mislow, *J. Amer. chem. Soc.* 96, 2168-2176 (1974)
- (26) A. Bondi, *J. phys. Chem.* 68, 441-451 (1964)
- (27) M.I. Kay, Y. Okaya & D.E. Cox, *Acta cryst.* B27, 26-33 (1971)
- (28) P. Coppens, *Acta cryst.* B28, 1638-1640 (1972)
- (29) D.W.J. Cruickshank, *Acta cryst.* 2, 65 (1949)
- (30) E.M. Gopalakrishna, A. Cooper & D.A. Norton, *Acta cryst.* B25, 639-647 (1969)
- (31) J.C. Thierry & R. Weiss, *Acta cryst.* B28, 3241-3248 (1972)

CHAPITRE 2

- (1) A.D. Buckingham & B.D. Utting, "Intermolecular Forces", Ann. Rev. phys. Chem. 21, 287-316 (1970)
- (2) H. Margenau & N.R. Kestner, "Theory of Intermolecular Forces", Pregamon Press, Oxford 1969
- (3) J.O. Hirschfelder, Ed., "Intermolecular Forces", Adv. Chem. Phys. 12, Interscience Publishers, New York 1967
- (4) N.R. Kestner, Trans. Amer. cryst. Assoc. 6, 1-18 (1970)
- (5) D.E. Williams, Acta cryst. A28, 629-635 (1972)
- (6) D.E. Williams, Acta cryst. A30, 71-77 (1974)
- (7) D.E. Williams, Acta cryst. A27, 452-455 (1971)
- (8) J. Caillet & P. Claverie, Acta cryst. A31, 448-461 (1975)
- (9) J.B. Bates & W.R. Busing, J. chem. Phys. 60, 2414-2419 (1974)
- (10) A.Y. Meyer & N.L. Allinger, Tetrahedron 31, 1971-1978 (1975)
- (11) R. Hoffmann, J. chem. Phys. 39, 1397-1412 (1963)
- (12) F. Jordan, Theoret. chim. Acta 11, 390-400 (1968)
- (13) A.L. McClellan, "Tables of Experimental Dipole Moments", W.H. Freeman and Co, San Francisco and London 1963
- (14) Voir chapitre 3, figure 5
- (15) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", 3^{ème} éd., Cornell University Press, Ithaca, New York 1960
- (16) A. Bondi, J. phys. Chem. 68, 441-451 (1964)
- (17) K. Mirsky, Acta cryst. A32, 199-207 (1976)
- (18) A.I. Kitaigorodskii & V.G. Dashevsky, Tetrahedron 24, 5917-5928 (1968)
- (19) H. Bonadeo & E. D'Alessio, Chem. Phys. Letters 19, 117-119 (1973)
- (20) D.E. Williams, J. chem. Phys. 47, 4680-4684 (1967)
- (21) G.M. Brown & O.A.W. Strydom, Acta cryst. B30, 801-804 (1974)
- (22) A. Warshel & S. Lifson, J. chem. Phys. 53, 582-594 (1970)
- (23) D.E. Williams, Acta cryst. A28, 84-88 (1972)
- (24) G.E. Bacon, N.A. Curry & S.A. Wilson, Proc. Roy. Soc. A279, 98-110 (1964)
- (25) N. Norman & H. Mathiesen, Acta chem. Scand. 15, 1755-1760 (1961)

- (26) Y. Tomiie, Kwansei Gakuin Univ. Ann. Studies 10, 208 (1961)
- (27) I.H. Hillier & S.A. Rice, J. chem. Phys. 46, 3881-3889 (1967)
- (28) E.D. Stevens & P. Coppens, Acta cryst. S222 (1975)
- (29) T. Kawaguchi, K. Takashina, T. Tanaka & T. Watanabé, Acta cryst. B28, 967-972 (1972)
- (30) D.A. Brant, Ann. Rev. Biophys. Bioeng. 1, 369-408 (1972)
- (31) W.J. Hehre, R.F. Stewart & J.A. Pople, J. chem. Phys. 51, 2657-2664 (1969) et 52, 2769-2773 (1970)
- (32) N.D. Newton, W.A. Lathan, W.J. Hehre & J.A. Pople, J. chem. Phys. 52, 4064-4072 (1970)
- (33) W.A. Lathan, W.J. Hehre & J.A. Pople, J. Amer. chem. Soc. 93, 808-815 (1971)
- (34) G. Leroy, G. Loutherman-Leloup, J. Gaultier & M. Schvoerer, J. mol. Struct. 25, 205-215 (1975)
- (35) G. Leroy & G. Loutherman-Leloup, J. mol. Struct. 28, 33-44 (1975)
- (36) D.E. Williams, J. chem. Phys. 43, 4424-4426 (1965)
- (37) S.P. McGlynn, L.G. Vanquickenborne, M. Kinoshita & D.G. Carroll, "Introduction to Applied Quantum Chemistry", Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York 1972, chap. I.

CHAPITRE 3

- (1) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", 3^{ème} éd., Cornell University Press, Ithaca, New York 1960
- (2) H.B. Burgi, Angew. Chem. internat. Edit. 14, 460-473 (1975)
- (3) D.J. Cram & G.S. Hammond, "Chimie Organique", 2^{ème} éd., Gauthier-Villars, Paris 1968, pp 199-200
- (4) L.N. Fergusson, "The Modern Structural Theory of Organic Chemistry", Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N. Y. 1963
- (5) J. Trotter, "The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond", S. Patai, Ed., J. Wiley & Sons, London 1973, I, pp 49-63
- (6) M.J.S. Dewar, "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", Mc Graw-Hill, New York, N. Y. 1969, p 149
- (7) M.J.S. Dewar, *ibid*, p 150
- (8) M.J.S. Dewar, *ibid*, pp 109-152
- (9) O. Kennard & D.G. Watson, "Molecular Structures and Dimensions", Oosthoek, Utrecht 1970, Vol. 1 et 1971, Vol.3 ; O. Kennard, D.G. Watson & W.G. Town, "Molecular Structures

and Dimensions", Oosthoek, Utrecht 1973, Vol. 4 et 1974, Vol. 5;

O. Kennard, D.G. Watson, F.H. Allen & S.M. Weeds, "Molecular Structures and Dimensions", Oosthoek, Scheltema & Holkema, Utrecht 1975, Vol. 6;

O. Kennard, D.G. Watson, F.H. Allen & S.M. Weeds, "Molecular Structures and Dimensions", Bohn, Scheltema & Holkema, Utrecht 1976, Vol. 7.

- (10) Une table des données est disponible auprès de l'auteur (Elle inclut : la longueur de liaison C-X, les angles valentiels autour du carbone C(X) et la référence chiffrée extraite de "Molecular Structures and Dimensions", sauf pour quelques références particulières)
- (11) "International Tables for X-ray Crystallography", Kynoch Press, Birmingham 1962, Vol. 3, p 275
- (12) M.J.S. Dewar & H.N. Schmeising, Tetrahedron 11, 96-120 (1960)
- (13) A. Domenicano, A. Vaciago & C.A. Coulson, Acta cryst. B31, 1630-1640 (1975)
- (14) M.N.G. James & G.J.B. Williams, Acta cryst. B29, 1172-1174 (1973)
- (15) T. Bjorvatten, Acta chem. Scand. 22, 410-420 (1968)
- (16) K.A. Brownlee, "Industrial Experimentation", 4^{ème} éd., Her Majesty's Stationary Office", London 1954
- (17) K. Mislow, "Introduction to Stereochemistry", W.A. Benjamin, New York, N. Y. 1966, pp 13-23
- (18) A. Golebiewski & A. Parczewski, Chem. Rev. 74, 519-530 (1974)
- (19) R.C. Bingham, M.J.S. Dewar & D.H. Lo, J. Amer. chem. Soc. 97, 1285-1293 (1975)
- (20) R.C. Bingham, M.J.S. Dewar & D.H. Lo, J. Amer. chem. Soc. 97, 1307-1311 (1975)
- (21) M.J.S. Dewar & D.H. Lo, J. Amer. chem. Soc. 93, 7201-7207 (1971)
- (22) H. Fischer & H. Kollmar, Theoret. chim. Acta 16, 163-174 (1970)
- (23) W. Caminati & A.M. Mirri, Chem. Phys. Letters 12, 127-130 (1971)

- (24) L. Pauling, réf. (1), p.224
- (25) D.R. Powell & J.R. Macdonald, Computer J. 15, 148-155 (1972)
- (26) V.W. Laurie & W.M. Stigliani, J. Amer. chem. Soc. 95, 4154-4157 (1973)
- (27) F.L. Tobiasson & R.H. Schwendeman, J. chem. Phys. 40, 1014-1021 (1964)
- (28) W.A. Bennett, J. chem. Ed. 44, 17-24 (1967)
- (29) J.-M. André, M.-C André, J. Delhalle & G. Leroy, Ann. Soc. chim. de Bruxelles, T. 86, I, 130-192 (1972)
- (30) M.J.S. Dewar, Chem. Brit. 11, 97-106 (1975)

